ANWENDUNG DER LYMAN-α-RESONANZFLUORESZENZ AUF DIE UNTERSUCHUNG DER REAKTION VON WASSERSTOFF-ATOMEN MIT Cl_2, NOCl UND NO_2

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Ulrich Welzbacher
aus Strang

Göttingen 1975

ANWENDUNG DER LYMAN-α-RESONANZFLUORESZENZ AUF DIE UNTERSUCHUNG DER REAKTION VON WASSERSTOFF-ATOMEN MIT Cl_2, NOCl UND NO_2

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Ulrich Welzbacher
aus Strang

Göttingen 1975

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Prof. Dr. H.Gg. Wagner

Korreferent: Prof. Dr. J. Troe

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Dezember 1975

Ich danke der Universität Göttingen für die Gewährung eines Promotionsstipendiums nach dem Graduiertenförderungsgesetz.

Mein besonderer Dank gilt den Kollegen aus den Werkstätten des Institutes für ihre stets mit großer Tatkraft und Einsatzbereitschaft gegebene Unterstützung, ebenso Herrn Dipl.-Chemiker W. Steinert für die Herstellung einiger Gasmischungen.

Nicht zuletzt gilt mein aufrichtiger Dank Herrn Dr. R. Zellner für seine zahlreichen wohlgemeinten Ratschläge beim Aufbau der Versuchsanordnung und seine kritische Durchsicht des Manuskriptes sowie für die in diesem Zusammenhang geführten nützlichen Diskussionen.

Endlich danke ich Herrn Prof. Dr. H. Gg. Wagner für die Anregung zu dieser Arbeit.

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite:
I.	EINLEITUNG	1
II.	GRUNDLAGEN DER MESSMETHODE	5
1.	Reaktionen im Strömungssystem	5
2.	Die physikalischen Grundlagen der Resonanzfluoreszenz	8
3.	Bisherige Anwendung der Resonanzfluoreszenz für kinetische Messungen	14
3.1	H-Atom-Resonanzfluoreszenz	14
3.2	O-Atom-Resonanzfluoreszenz	14
3.3	S-Atom-Resonanzfluoreszenz	14
3.4	Halogen-Atom-Resonanzfluoreszenz	15
3.5	OH-Molekülresonanzfluoreszenz	15
3.6	Sonstige Resonanzfluoreszenz	16
III.	BESCHREIBUNG DER APPARATUR	17
1.	Strömungsreaktor	17
2.	Resonanzlampe	19
3.	Fluoreszenzzelle mit O_2-Filter	21
4.	Photomultiplier und Meßelektronik	22
5.	Messen und Dosieren der Gase	24
6.	Reinheit der verwendeten Gase	25
IV.	MESSUNGEN ZUR METHODE	27
1.	Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der H-Atomkonzentration	27
1.1	Relative Messung	27
1.2	Absolutbestimmung der H-Atomkonzentration	28
	a) Titration mit NOCl	29
	b) Titration mit NO_2	30
2.	Testreaktionen zur Prüfung der Methode	33
2.1	Die Reaktion H + C_2H_4	33
2.2	Die Reaktion H + C_3H_6	36
V.	MESSERGEBNISSE UND DISKUSSION	37
1.	Die Reaktion H + Cl_2 ---> HCl + Cl	37
2.	Die Reaktion H + NOCl---> HCl + NO	48
3.	Die Reaktion H + NO_2 ---> OH + NO	54
VI.	ZUSAMMENFASSUNG	61
VII.	LITERATURVERZEICHNIS	62

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534917_0022

I. EINLEITUNG

Reaktionen von Atomen und Radikalen mit stabilen Molekülen und Radikalen sind als Elementarschritte im Ablauf zusammengesetzter Reaktionssysteme von Bedeutung. Die Untersuchung solcher Elementarreaktionen ist gerichtet auf das Verständnis

1) der Geschwindigkeit dieser Reaktionen (Kinetik)
2) der Primär- und evtl. Endprodukte (Mechanismus).

Nur wenn Geschwindigkeit und Produkte (evtl. noch Energieverteilung in den Produkten) für einzelne Elementarreaktionen genügend genau bekannt sind, kann man versuchen, zusammengesetzte Reaktionssysteme in derselben Art zu interpretieren.

Durch die Entwicklung von empfindlichen Analysemethoden mit hoher Zeitauflösung ist es heute möglich, Reaktionsgeschwindigkeit und Primärprodukte einer Reihe von schnellen Gasreaktionen mit hoher Genauigkeit zu bestimmen. So war z. B. die Untersuchung der Reaktion zwischen O-Atomen und C_2H_4, eine Reaktion, die für die Kohlenwasserstoffoxidation Bedeutung hat,

$$O + C_2H_4 \longrightarrow CH_3 + CHO$$

mit einem Massenspektrometer mit Molekularstrahleinlaß durch die Verfolgung des Verbrauchs der Ausgangssubstanzen wie der Bildung der Primärprodukte möglich [1-4].

Die Isotopenaustauschreaktion

$$D + H_2 \longrightarrow DH + H$$ [5]

hat für das Verständnis der molekularen Dynamik, nicht zuletzt durch ihre relativ einfache Zugänglichkeit für rechnerische Verfahren, große Bedeutung erlangt. Hier konnte der Verbrauch an D und die Bildung von H-Atomen mit der Elektronenspinresonanz (ESR) untersucht werden[6,7]. Den Verbrauch von H_2 sowie die Bildung von HD beobachtet man mit einem nachgeschalteten Massenspektrometer. Das gleiche Verfahren wurde bei der ähnlich verlaufenden Reaktion

$$O + H_2 \longrightarrow OH + H$$

angewendet[8-10].

Laser haben sich in der Anwendung der spektroskopischen Verfahren in den letzten Jahren als sehr nützlich erwiesen, besonders zum Nachweis von Radikalen.

So wurde z. B. die Radikal-Molekülreaktion

$$NH_2 + NO \longrightarrow N_2 + H_2O$$

mit Laser-induzierter Fluoreszenz untersucht[11].

Andere Reaktionen wie z. B. Atom-Radikalreaktionen oder Radikal-Radikalreaktionen, etwa

$$OH + CH_3 \longrightarrow ?\ ^{12)}$$
$$O + CH_3 \longrightarrow CHO + H\ ^{13-17)}$$
$$O + NH_2 \longrightarrow ?\ ^{18)}$$

sind dagegen, sowohl was die Reaktionsgeschwindigkeit als auch die Primärprodukte angeht, bisher nur unter Schwierigkeiten zugänglich.

Für die Untersuchung solcher Elementarreaktionen haben sich sowohl stationäre als auch strömende Systeme bewährt.

Im stationären System werden die reaktiven Teilchen (Atome oder Radikale) pulsförmig (Blitzlichtphotolyse[19], Pulsradiolyse[20,21]) erzeugt und ihr zeitabhängiger Verbrauch im allgemeinen mit Hilfe der kinetischen Absorptionsspektroskopie[22-27] oder in zunehmendem Maße mit Resonanzfluoreszenz[28-61] verfolgt.

In Strömungssystemen dagegen sind Erzeugung und Nachweis der reaktiven Teilchen stationär. Die zeitliche Auflösung wird entweder durch Änderung der Strömungsgeschwindigkeit oder durch Änderung der Länge der Meßstrecke erzielt. Zur Erzeugung von reaktiven Teilchen im Strömungssystem haben sich elektrodenlose Mikrowellenentladungen besonders bewährt[62,63]. Damit können durch einfache Dissoziation der entsprechenden Moleküle H,O,N,S,F,Cl usw. -Atome direkt erzeugt werden; die so entstandenen Atome kann man auch in einer direkt nachfolgenden Titrationsreaktion zur Erzeugung anderer Atome oder Radikale verwenden:

O -Atome aus	$N + NO \longrightarrow N_2 + O$	64-68)
OH -Radikale aus	$H + NO_2 \longrightarrow OH + NO$	69)
Cl -Atome aus	$H + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl$	70-78)
ClO-Radikale aus	$Cl + O_3 \longrightarrow ClO + O_2$	79)
C -Atome aus	$N + CN \longrightarrow N_2 + C$	80-82)

Der zeitliche Konzentrationsverlauf der aktiven Teilchen kann durch ESR[83], Massenspektrometrie[1-4, 84], Laser-magnetische-Resonanz (LMR)[85] oder durch optische Spektroskopie[86-91] nachgewiesen werden.

Für die Analyse von stabilen Reaktanden oder Endprodukten finden massenspektrometrische und gaschromatographische Verfahren, oft auch miteinander

kombiniert, Verwendung.

Die erreichbare Genauigkeit bei der Bestimmung von Geschwindigkeitsparametern hängt ab von der Nachweisempfindlichkeit der beteiligten Atome und Radikale.
Eine hohe Nachweisempfindlichkeit ist von besonderer Bedeutung, wenn sich dem Einleitungsschritt

$$A + B \xrightarrow{k_1} C + D$$

schnelle Folgereaktionen der Art

$$A + C \xrightarrow{k_2} \text{Produkte}$$

anschließen.
Kann die Konzentration der Atome A klein gehalten werden, so ist die gebildete Menge an C auch klein und damit die Geschwindigkeit der Folgereaktion $k_2[A][C]$.
Setzt man den Reaktanden B in großem Überschuß ein (das ist umso einfacher, je kleiner [A] ist), so kann erreicht werden, daß der Verbrauch von A fast ausschließlich auf die Reaktion mit B zurückzuführen ist.
Ist diese Bedingung wegen mangelnder Empfindlichkeit beim Nachweis von A nicht einstellbar, so muß, will man k_1 bestimmen, bei Folgereaktionen des oben beschriebenen Typs die Stöchiometrie $n = \frac{\Delta A}{\Delta B}$ gemessen werden. Das bereitet oft große Schwierigkeiten, weil kleine Änderungen von großen Konzentrationen an B nur schwer zu bestimmen sind.
In Strömungssystemen mit typischen Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung im Bereich von 200 - 1000 s^{-1} (diese Zahlen ergeben sich aus der erreichbaren Zeitauflösung und der endlichen Mischzeit der Reaktionsteilnehmer) können Reaktionsgeschwindigkeiten mit bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten $>10^{12}$ $cm^3/mol.s$ nur mit großen Schwierigkeiten bestimmt werden, wenn die Nachweisgrenze nicht besser als 10^{12} Teilchen/cm^3 ist.
Eine Methode mit einer Nachweisempfindlichkeit, die deutlich besser ist als die der ESR oder der Massenspektrometrie, ist die Atom- oder Molekül-Resonanzfluoreszenz. Besonders bei der Atom-Resonanzfluoreszenz ist wegen der hohen Oszillatorenstärke der Resonanzübergänge eine Nachweisempfindlichkeit einiger Atome (H,O,F,Cl,S etc.) von $<10^{10}$ Atome/cm^3 ohne Schwierigkeiten möglich.
Braun und Mitarbeiter haben im Zusammenhang mit der Entwicklung von Lyman-α-Emissionslampen H-Atome in strömenden Systemen mit hoher Empfindlichkeit nachgewiesen[92] und einige Reaktionen der H-Atome z. B. mit Äthylen[28,30],

Propylen[31] und Schwefelwasserstoff[31] untersucht.
Dabei hat sich gezeigt, daß eine Separierung des 1. Schrittes von den Folgereaktionen möglich ist.

Diese Methode auf Reaktionen von H-Atomen mit Cl_2, NOCl und NO_2 anzuwenden, ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit.
Die Reaktionen mit NOCl[93] und NO_2 sind seit mehreren Jahren als schnelle Titrationsreaktionen der H-Atome bekannt, dabei wird entweder aus der Abnahme der NOCl- bzw. NO_2-Konzentration oder über die Intensität des HNO - Leuchtens im Folgeschritt

$$H + NOCl \longrightarrow NO + HCl \qquad H + NO \longrightarrow HNO \longrightarrow HNO + h\nu \quad (\lambda_{max} \sim 770\ nm)$$

eine indirekte Bestimmung der H-Atom-Konzentration erzielt.
Darüber hinaus ist die Reaktion mit NO_2 als schnelle Bildungsreaktion von OH-Radikalen im Strömungssystem von Bedeutung:

$$H + NO_2 \longrightarrow OH + NO \quad ^{69)}$$

Die Reaktion von H-Atomen mit Cl_2 spielt in der Kettenfortpflanzung im Chlorknallgassystem eine große Rolle. Durch die Untersuchung von Polanyi und Mitarbeitern hat diese Reaktion darüber hinaus als klassisches Beispiel für die Untersuchung der Energieverteilung in den Reaktionsprodukten

$$H + Cl_2 \longrightarrow HCl^{\ddagger} \text{ (bis } v = 6) + Cl$$

gedient. Diese Messungen der IR-Emission durch "arretierte Relaxation" haben große Bedeutung für die Klärung der molekularen Dynamik bimolekularer Reaktionen erlangt[94].
Überraschend wenig ist über die absolute Geschwindigkeit dieser Reaktionen bekannt. Existierende Daten für H + NO_2 und H + Cl_2 unterscheiden sich um mehr als einen Faktor 2[69,95,96,70-78,97]; für H + NOCl ist bisher gar nur eine Geschwindigkeitsmessung bekannt geworden[93].
Für alle drei hier erwähnten Reaktionen konnten die Geschwindigkeitskonstanten mit hoher Genauigkeit gemessen und eine Aktivierungsenergie im Temperaturbereich T = 243 - 461 K bestimmt werden.

II. GRUNDLAGEN DER MESSMETHODE

1. Reaktionen im Strömungssystem

Eine ausführliche Beschreibung der Grundlagen zur Untersuchung von Elementarreaktionen in Strömungssystemen findet sich bei Wolfrum[98]. Daher sollen hier nur einige wichtige Aspekte kurz erwähnt werden.

Die Konzentrationsmessung längs eines Strömungsrohres setzt die Kenntnis der radialen Geschwindigkeitsverteilung im Rohr voraus. Um eine konstante Strömungsgeschwindigkeit über den gesamten Rohrquerschnitt voraussetzen zu können, mißt man im Bereich der sogenannten kolbenförmigen Einlaufströmung[99], bevor sich das parabelförmige Profil einer Poiseuille-Strömung ausgebildet hat. Daß diese Voraussetzungen unter den hier gegebenen Bedingungen zutreffen, hat Hack[100] nachgewiesen.

Bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit v ist die Zeit Δt, in der das Gemisch aus reaktiven Teilchen und Reaktand die Meßstrecke s durchläuft, gegeben durch

$$\Delta t = \frac{\Delta s}{v} \quad .$$

Die Mischzeit zur Herausbildung einer homogenen Konzentrationsverteilung des Reaktanden im strömenden Inertgas-Atom-Gemisch liegt bei typischen Systembedingungen ($p \sim 2$ Torr) in der Größenordnung um 1 ms[101], die Mischstrecke ist daher bei einer linearen Strömungsgeschwindigkeit von 50 m/s etwa 5 cm lang.

Die Geschwindigkeit des Verbrauchs an aktiven Teilchen wird bestimmt durch die Messung der verbleibenden Konzentration an einem festen Punkt im Strömungssystem, etwa 5 - 20 cm unterhalb des Eintritts des Reaktanden in den Gasstrom.

Es läßt sich zeigen, daß die Abnahme der Atomkonzentration nahezu ausschließlich auf die Reaktion der aktiven Teilchen mit dem Reaktanden zurückzuführen ist[102]:

Wir nehmen dazu folgendes Reaktionsschema an, in dem die aktiven Teilchen A mit sich selbst (Dreierstoß mit einem Stoßpartner M), homogen oder an der Wand rekombinieren oder mit dem Reaktanden R reagieren:

$$A + A + M \xrightarrow{k_1} A_2 + M$$
$$A + \text{Wand} \xrightarrow{k_2} 1/2\ A_2$$
$$A + R \xrightarrow{k_3} \text{Produkte}$$

Der zeitabhängige Verbrauch von A ist dann

$$-\frac{d[A]}{dt} = 2k_1[A]^2[M] + [A](k_2 + k_3[R])$$

Durch Integration erhalten wir

$$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) - \ln\left(\frac{2k_1[A][M] + k_2 + k_3[R]}{2k_1[A]_0[M] + k_2 + k_3[R]}\right) = (k_2 + k_3[R])\Delta t,$$

wobei $[A] = [A]_0$, wenn $t = 0$.
Die gesamte Strömungszeit am Beobachtungspunkt ist $t_1 + t_2$, wobei der Reaktand bei $t = t_1$ zugemischt wird (Konzentration von A = $[A]_1$).

Definiert man die Atomkonzentration am Beobachtungspunkt als $[A]_2$, wenn kein Reaktand zugegen ist, und als $[A]_3$ bei Zugabe von [R] bei t_1, so erhält man die Gleichungen

$$\ln\left(\frac{[A]_1}{[A]_0}\right) - \ln\left(\frac{2k_1[M][A]_1 + k_2}{2k_1[M][A]_0 + k_2}\right) = -k_2 t_1$$
$$\ln\left(\frac{[A]_2}{[A]_0}\right) - \ln\left(\frac{2k_1[M][A]_2 + k_2}{2k_1[M][A]_0 + k_2}\right) = -k_2(t_1 + t_2)$$
$$\ln\left(\frac{[A]_3}{[A]_1}\right) - \ln\left(\frac{2k_1[M][A]_3 + k_2 + k_3[R]}{2k_1[M][A]_1 + k_2 + k_3[R]}\right) = -(k_2 + k_3[R])t_2$$

und daraus

$$\ln\left(\frac{[A]_3}{[A]_2}\right) - \ln\left[\left(\frac{2k_1[M][A]_3 + k_2 + k_3[R]}{2k_1[M][A]_1 + k_2 + k_3[R]}\right) \times \left(\frac{2k_1[M][A]_1 + k_2}{2k_1[M][A]_2 + k_2}\right)\right] = -k_3[R]t_2$$

Unter der Bedingung einer niedrigen Konzentration an aktiven Teilchen A kann man deren Rekombination vernachlässigen:

$$k_2 + k_3[R] \gg 2k_1[A][M]$$

und

$$k_2 \gg k_1[M]([A]_1 - [A]_2) \quad .$$

Dadurch vereinfacht sich die obige Gleichung zu der Form

$$\ln[A]_3/[A]_2 = - k_3[R]t_2 \quad ,$$

d. h. das Verhältnis der Atomkonzentration am Beobachtungspunkt in Gegenwart und Abwesenheit des Reaktanden ist nurmehr eine Funktion der Geschwindigkeitskonstanten k_3, der Reaktandenkonzentration [R] und der Reaktionszeit t_2.

Kaufmann[103] betrachtet bei seiner Diskussion über mögliche Fehlerquellen beim Arbeiten mit schnellen Strömungssystemen das Problem der Rückdiffusion.

Wenn wir radiale Konzentrationsgradienten vernachlässigen und einen Verbrauch an aktiven Teilchen nach 1. Ordnung annehmen, wird die Strömung durch die Differentialgleichung

$$v \frac{d[A]}{ds} = D \frac{d^2[A]}{ds^2} - k [A]$$

beschrieben. Dabei ist v die lineare Strömungsgeschwindigkeit und D der Diffusionskoeffizient von A im Trägergas.

Wenn der Diffusionsterm im Vergleich zu k [A] relativ klein ist, ist die Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung gegeben durch

$$k = k' \left(1 + \frac{k'D}{v^2}\right)$$

wobei k' die unkorrigierte, beobachtete Geschwindigkeitskonstante ist

$$\text{d.h. } k' = v \frac{d\ln[A]}{ds} = - \frac{d\ln[A]}{dt}$$

Die Bedingung für vernachlässigbar kleine Rückdiffusion ist daher $\frac{Dk'}{v^2} \ll 1$

Der Dissusionskoeffizient[104] von H-Atomen in He beträgt etwa 10^3 cm^2/s bei 1 Torr, so daß der Bruch

$$\frac{Dk'}{v^2} = 0{,}02$$

wird, wenn man für k' = 500 s^{-1} annimmt und eine Strömungsgeschwindigkeit von 50 m/s voraussetzt. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Drucken von 2 - 3 Torr sinkt der Anteil der Rückdiffusion unter 1 % und ist damit zu vernachlässigen.

2. Die physikalischen Grundlagen der Resonanzfluoreszenz

Eine ausführliche Beschreibung der physikalischen Grundlagen der Resonanzfluoreszenz findet sich bei Mitchell und Zemanski[105] sowie bei Kuhn[106]. Es sollen daher hier nur die wichtigsten Grundlagen kurz dargestellt werden.

Bestrahlt man ein System, das in verschiedenen diskreten Energiezuständen vorliegen kann, mit Licht der Energie $h\nu$, so kann das System vom Zustand E_0 in den Zustand E_1 übergehen, wenn die Energiedifferenz $\Delta E = E_1 - E_0$ gleich der eingestrahlten Energie $h\nu$ ist.

Von diesem angeregten Zustand aus kann das System auf verschiedene Weise weiterreagieren:

1. Die eingestrahlte Energie wird nach einer gewissen Zeit wieder emittiert (Fluoreszenz).
2. Die eingestrahlte Energie wird durch Stoß auf andere Teilchen übertragen (Stöße zweiter Art).
3. Das angeregte System überträgt einen Teil seiner Energie auf andere Teilchen und geht in einen Zustand über, der zwischen E_0 und E_1 liegt. Von dort kann die verbleibende Restenergie durch Strahlung abgegeben werden.

Ist der Zustand E_0 der Grundzustand eines Systems, so spricht man im obigen Fall 1 von Resonanzfluoreszenz.

Im Fall von Wasserstoffatomen kann der Grundzustand $1^2S_{1/2}$ durch Vakuum-UV-Strahlung ($\lambda = 1215{,}67$ Å) in den 2^2P-Zustand übergehen, der nach einer mittleren Lebensdauer von $\tau = 1{,}6 \times 10^{-9}$ s wieder in den Grundzustand zurückfällt. Dabei wird die eingestrahlte Linie wieder emittiert.

Bedingt durch die endliche Lebensdauer des angeregten Zustandes ist die emittierte Linie nicht beliebig schmal, sondern weist eine endliche "Halbwertsbreite" auf:

$$\Delta\nu_N = \frac{1}{2\pi\tau} \qquad \text{(I)}$$

Der Absorptionskoeffizient von H-Atomen im Grundzustand in Abhängigkeit von der Frequenz ist proportional zu

$$k_\nu \sim \frac{1}{1+\left[\frac{2(\nu-\nu_0)}{\Delta\nu_N}\right]^2} \qquad \text{(II)} \quad ,$$

wobei ν_o das Zentrum der Absorptionslinie ist. Die Absorption bei einer Teilchendichte N ist

$$\int_0^\infty k_\nu d\nu = \frac{\pi e^2}{mc} Nf \qquad \text{(III)} \quad ,$$

wobei e die Elementarladung ($e = 4{,}802 \times 10^{-10}$ elektrostat. Einh.), m die Elektronenmasse ($m = 9{,}108 \times 10^{-28}$ g) und c die Lichtgeschwindigkeit bedeuten ($c = 2{,}9979 \times 10^{10}$ cm/s) und f die Oszillatorenstärke. f gibt an, durch wieviele klassische Oszillatoren man das absorbierende bzw. emittierende System ersetzen muß, um die gleichen Übergangswahrscheinlichkeiten zu erhalten wie bei der quantenmechanischen Betrachtungsweise. Die Oszillatorenstärke ist mit der Lebensdauer des angeregten Zustandes verknüpft durch die Beziehung

$$f \cdot \tau = \frac{mc^3 \cdot g_2}{8\pi^2 e^2 \cdot g_1} \nu_o^2 = 1{,}35 \times 10^{21} \frac{g_2}{g_1} \cdot \frac{1}{\nu^2}$$

Für die Lyman-α-Linie ($\lambda_o = 1{,}216 \times 10^{-5}$ cm $\hat{=}$ $\nu_o = 2{,}466 \times 10^{15}$ s^{-1})

$$f \cdot \tau = 2{,}22 \times 10^{-10} \frac{g_2}{g_1}$$

$$\tau = 1{,}6 \times 10^{-9} \text{ s}$$

$$f = 0{,}139 \cdot g_2/g_1$$

Im Landolt-Börnstein[108] wird für die Oszillatorenstärke des Lyman-α-Überganges ein Wert von f = 0,4162 angegeben.

Während die Formel (II) die Bestimmung der Frequenzabhängigkeit der Absorptionslinie erlaubt, kann Formel (III) dazu dienen, den Absolutwert von k_ν im Maximum der Absorptionslinie abzuschätzen. Das ist für die Bestimmung der Teilchendichte N von Bedeutung, bei der die Absorption des einfallenden Lichtes nicht mehr als etwa 30 % beträgt, weil andernfalls keine lineare Abhängigkeit der Absorption (und damit der Fluoreszenz) von der Teilchendichte mehr erwartet werden kann (Gültigkeitsbereich des Lambert-Beer'schen Gesetzes).

Die Gesamtabsorption $\int k_\nu d\nu$ beschreibt die Fläche unter der Absorptionskurve. Wenn man näherungsweise annimmt, daß die "Äquivalenzbreite" $\Delta\nu_{aq}$ gleich der Halbwertsbreite $\Delta\nu_N$ sei, wobei die Äquivalenzbreite diejenige Breite sei, für die

$$\int_0^\infty k_\nu d\nu = \Delta\nu_{aq} \cdot k_o \qquad \text{(IV)}$$

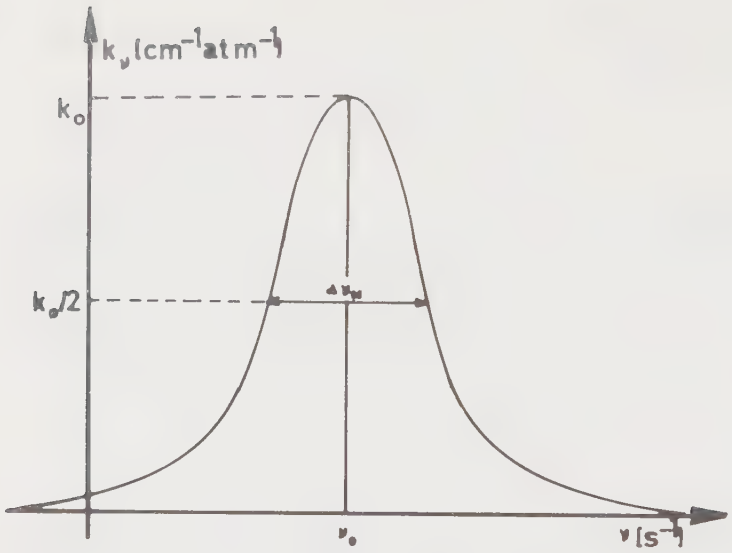

Abb. 1 Verlauf des Absorptionskoeffizienten mit der Frequenz

ist, so kann man schreiben

$$\Delta\nu_{aq} \cdot k_\nu = \Delta\nu_N k_o = \frac{\pi e^2}{mc} Nf \qquad (V)$$

Setzt man die entsprechenden Werte ein (f = 0,4162, N = 3,536 x 10^{16} $cm^{-3}Torr^{-1}$), so erhält man für k_o im Linienmaximum den Wert

$$k_o = 3{,}9 \times 10^6 \ cm^{-1}Torr^{-1}$$

mit einer natürlichen Halbwertsbreite

$$\Delta\lambda_N = 4{,}9 \times 10^{-5} \ \text{Å} \quad .$$

Diese hier berechneten Werte haben allerdings Gültigkeit nur für den Grenzfall eines ruhenden Atoms, das keinerlei Wechselwirkung mit seiner Umgebung eingeht. Tatsächlich aber befindet sich das strahlende Atom nicht in Ruhe, sondern führt eine statistische Wärmebewegung aus, außerdem kann es in vielerlei Wechselwirkungen (Van-der-Waals-, Dipol-Dipol-, Ion-Dipol-Wechselwirkung u.a.) mit anderen Teilchen aus seiner Umgebung treten, die zu einer Verbreiterung der Absorptionslinie und damit zu einer Verringerung der Absorptionskoeffizienten führen können.

a) Dopplerverbreiterung

Aufgrund der Wärmebewegung bewegen sich alle Teilchen im stoßfreien Raum mit der mittleren Geschwindigkeit

$$\xi = 2\sqrt{RT \ln 2/M} \qquad \text{(VI)}$$

Die relative Dopplerlinienbreite beträgt daher

$$\frac{\Delta\lambda_D}{\Delta\lambda} = \frac{2}{C}\sqrt{\frac{2RT\ln 2}{M}} = 7{,}16 \times 10^{-7}\sqrt{\frac{T}{M}} \qquad \text{(VII)}^{109)}$$

Für Wasserstoffatome bei Zimmertemperatur ergibt sich

$$\Delta\lambda_D = 1{,}51 \times 10^{-2}\ \text{Å}$$

Daraus folgt für das Maximum der dopplerverbreiterten Linie ein Absorptionskoeffizient

$$k_o = 1{,}28 \times 10^{4}\ \text{cm}^{-1}\text{Torr}^{-1}$$

Die Dopplerbreite beträgt also etwa das 3ufache der natürlichen Linienbreite, um denselben Faktor ist der Absorptionskoeffizient gegenüber dem der "natürlichen" Linie verringert.
Diese Verhältnisse treffen allerdings nur für das Zentrum der Absorptionslinie zu, die äußeren Flanken werden wegen des anderen Verlaufes der Frequenzabhängigkeit der Dopplerlinie

$$k_\nu = k_o \exp\left(-\left[\frac{2(\nu-\nu_o)}{\Delta\nu_D}\sqrt{\ln 2}\right]^2\right) \qquad \text{(VIII)}^{109)}$$

in jedem Falle von der natürlichen Dämpfung bestimmt.

b) Druckverbreiterung (Stoßverbreiterung)

Die Stoß- oder Druckverbreiterung ist ein Effekt, der vor allem bei höheren Umgebungsdrücken auftritt und dessen Größe von der Natur der umgebenden Teilchen und damit von der Natur der möglichen Wechselwirkungsprozesse abhängt.

Neben dem linearen und quadratischen Stark-Effekt (Wechselwirkungen mit elektrischen Feldern, verursacht z.B. durch Ionen) ist hier die Wechselwirkung mit anderen Wasserstoffatomen und die äußerst schwache Van-der-Waals-Wechselwirkung (Abnahme in der 6. Potenz des Radius) zu nennen.

Dieser unterschiedliche Charakter der verschiedenen Wechselwirkungsarten erklärt auch, warum die Linienbreite einer Emissionslinie aus einer elektrischen Entladung immer größer ist als die Breite der demselben Druck und derselben Temperatur entsprechenden Absorptionslinie, und zwar wegen der relativ hohen Konzentration an Ionen in der Entladung, deren Einfluß bei Protonen z. B. nur im Quadrat des Radius abnimmt.
Schätzt man den Einfluß der Druckverbreiterung auf die Absorptionslinie von H-Atomen unter den in einem Strömungsrohr gegebenen Bedingungen ab, so stellt man fest, daß die Zeit zwischen zwei Stößen um mehrere Größenordnungen größer ist ($\sim 10^{-7}$ s) als die Lebensdauer des angeregten Zustands im Falle einer dopplerverbreiterten Linie.

Man kann also davon ausgehen, daß der Absorptionskoeffizient der dopplerverbreiterten Linie, $k = 1{,}3 \times 10^{4}\ cm^{-1}Torr^{-1}$, der bei der Absorption der Lyman-α-Linie im Strömungssystem wirksame Absorptionskoeffizient ist.
Werden schwingungsfähige Gebilde mit ihrer Anregungsenergie bestrahlt und emittieren sie diese Energie anschließend wieder, so können die ausgestrahlten Lichtquanten von benachbarten Teilchen erneut absorbiert werden (Selbstabsorption). Aus diesem Grunde darf die "optische Dichte" $k_0 l$ des Weges, den das emittierte Photon ("Resonanzphoton") bis zur Meßeinrichtung zurücklegt, nicht zu groß sein. Für den Fall, daß die Linienform von Absorption und Emission identisch sind (das ist der Fall, wenn sich Absorber und Emitter in der gleichen Umgebung, d.h. bei gleicher Temperatur befinden), d.h. für den Fall der "Linienabsorption", erhält man für die Gesamtabsorption die Gleichung

$$A = \frac{\int (1-e^{-k_\nu l})^2 d\nu}{\int (1-e^{-k_\nu l})\, d\nu} \qquad \text{(IX)}$$

Für eine reine Dopplerlinie ist $k_\nu = k_0 e^{-\omega^2}$, wobei $\omega = \frac{2(\nu-\nu_0)}{\Delta\nu_D}\sqrt{\ln 2}$, so daß sich ergibt

$$A = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (1-e^{-k_0 l e^{-\omega^2}})^2\, d\omega}{\int_{-\infty}^{+\infty} (1-e^{-k_0 l e^{-\omega^2}})\, d\omega} \qquad \text{(X)}$$

Dieser Ausdruck ist von Kopfermann und Tietze[111] sowie von Ladenburg und Levy[112] berechnet und in Tabellenform dargestellt worden (A als Funktion von $k_0 l$).

Läßt man eine gesamte Linienabsorption von höchstens 30 % zu (A = 0,3), so erhält man für die maximale optische Dichte des Absorbers einen Wert von $k_0 l = 0,60$, woraus sich für eine Absorptionsweglänge l = 2 cm (angenäherte Bedingung im Strömungsreaktor) eine maximale Wasserstoffatomkonzentration von

$$[H] \leq 8,5 \times 10^{11} \text{ Atome/cm}^3$$

ergibt.

Als Ergebnis ist also festzuhalten, daß man bei der Konzentrationsbestimmung von H-Atomen mit Hilfe der Resonanzfluoreszenz eine lineare Abhängigkeit des Signals von der Konzentration nur erwarten kann, wenn die Wasserstoff-Atomkonzentration nicht wesentlich größer als etwa 10^{12} Teilchen im cm^3 ist.

Wegen der überaus großen Bedeutung dieser linearen Abhängigkeit für die Zuverlässigkeit der Meßergebnisse wurde deren tatsächlicher Geltungsbereich im vorliegenden Falle durch eine Eichmessung experimentell bestimmt.

3. Bisherige Anwendung der Resonanzfluoreszenz für kinetische Messungen

Die erste kinetische Messung mit Hilfe der Resonanzfluoreszenzmethode und die erste Beschreibung einer hierfür geeigneten stationären Apparatur stammt von Braun und Lenzi[28], die die Reaktionen H + C_2H_4, H + C_2D_4 und H + Trans-2-Buten untersuchten. Bis heute liegen über 70 Arbeiten vor, in denen vor allem H-, O-, S- sowie Halogenatom-Resonanzfluoreszenz zur Bestimmung von Atomkonzentrationen benutzt wurde. Molekülresonanzfluoreszenz wurde bisher fast ausschließlich auf OH-Radikale angewendet.

3.1 H-Atom-Resonanzfluoreszenz

Die Reaktion H + C_2H_4 wurde mehrmals untersucht[28,30,44,113]. Wegen der genauen Kenntnis der Geschwindigkeit dieser Reaktion wurde sie in der vorliegenden Arbeit als Testreaktion verwendet.
1971 veröffentlichten Braun und Mitarbeiter ihre Messungen über die Reaktionen H + H_2S[31] sowie H + C_3H_6[31], die auch die ersten Resonanzfluoreszenzmessungen bei anderen als Zimmertemperatur enthielten. Aus derselben Arbeitsgruppe stammt die erste Veröffentlichung über Resonanzfluoreszenz in einem Strömungssystem, in der die Druckabhängigkeit der Stoßdesaktivierung der angeregten (2^2P)-H-Atome für verschiedene Stoßpartner untersucht wurde[92].

Weiterhin wurden mit dieser Methode die Geschwindigkeit der Reaktionen H + CH_2O[36] und H + O_2 + M[38] untersucht.

3.2 O-Atom-Resonanzfluoreszenz

Die größte Anzahl kinetischer Messungen mit der Resonanzfluoreszenzmethode wurde an O(^3P_J)-Atomen durchgeführt. Dabei wurde das Resonanztriplett bei 1302, 1305 und 1306 A zur Konzentrationsbestimmung ausgenutzt.
Die erste Arbeit mit O-Atom-Resonanzfluoreszenz von Welge und Mitarbeitern (1970)[114] untersucht die Desaktivierung angeregter O-Atome durch Stoß, analog zu Braun et al.[92].
In der Folgezeit wurden Messungen zu den Reaktionen von O-Atomen mit O_2(M)[33,34,115], CO(M)[115], 1-Buten[32,33], C_2H_4[35], C_3H_6[34], NO_2[43,116,121] cis-2-Buten[50], Tetramethyläthylen[50], C_2D_4[44], O_3[48], H_2O_2[54], HNO_3[117] und OCS[56] veröffentlicht. O-Atome als Zwischenprodukte bei der Photolyse von CO_2 und O_3 wurden ebenfalls nachgewiesen[118,119].

Clyne und Mitarbeiter veröffentlichten 1973 eine sehr sorgfältige Untersuchung über die Abhängigkeit des Fluoreszenssignals der einzeln aufgelösten Linien des Resonanztriplets von der O-Atom-Konzentration und diskutierten die Anwendung dieser Ergebnisse auf kinetische Messungen[120].

3.3 S-Atom-Resonanzfluoreszenz

Davis und Mitarbeiter veröffentlichten 1972/73 eine Reihe von Arbeiten über die Reaktionen von Schwefelatomen im Grundzustand, die sie durch Blitzlichtphotolyse von CS_2 erzeugten[39-42,52]. Zum Nachweis dienten die Resonanzlinien bei 1807, 1820 und 1826 Å.

3.4 Halogen-Atom-Resonanzfluoreszenz

Braun und Mitarbeiter veröffentlichten erstmals 1970 eine Arbeit über den Nachweis von Cl-Atomen mit Hilfe der Resonanzfluoreszenz. Sie untersuchten den Reaktionen Cl + H_2, CH_4, C_2H_6, CH_2Cl_2, C_2Cl_4 sowie c-Hexan[29].
Clyne und Mitarbeiter untersuchten von 1972 bis 1974 die Reaktionen Br, Cl + NOCl[120], Cl + BrCl, Br_2; Br + JBr, JCl[121], Cl + ClO_2[122] und untersuchten die Stoßdesaktivierung angeregter Br-Atome[123]. Weiterhin beobachteten sie die Resonanzfluoreszenz von F-Atomen bei 95 - 98 nm[124] und bestimmten die Oszillatorenstärken der verschiedenen Br- und J-Resonanzmultipletts[125].

3.5 OH-Molekülresonanzfluoreszenz

Seit 1972 wurden folgende OH-Reaktionen mit OH-Molekülresonanzfluoreszenz untersucht:
OH + H_2,D_2,CO[37], OH + NO + M[37], OH + NO_2 + M[126], OH + O_3[127], OH + n-C_4H_{10}[46], OH + NH_3[45,49], OH + C_3H_6, C_2H_4[47], OH + H_2S[53], OH + HCl[128], OH + CO, CH_4[55], OH + NO, NO_2, SO_2[129,130], OH + Benzol, Toluol[57], OH + C_2H_2, C_2H_4[61], OH + H_2, NO(M)[58], OH + CHF_2Cl, CF_2Cl_2, $CFCl_3$, H_2[60]. Während die meisten dieser Arbeiten in einem stationären System durchgeführt wurden, arbeiteten Erler, Field und Zellner [130] sowie Kaufmann und Mitarbeiter[126-128] im Strömungsreaktor.
Wang und Davis bestimmten 1974 die Nachweisgrenze für OH-Radikale mit der Laser-induzierten Resonanzfluoreszenz zu 5 x 10^6 OH-Radikale/cm^3 [132].

3.6 Sonstige Resonanzfluoreszenz

Seit 1969 wurden noch einige andere Atome und Moleküle mit Hilfe der Resonanzfluoreszenz nachgewiesen. Erwähnt sei hier die Anregung der CO-Fluoreszenz mit der Xe - 1048 Å - Linie[133], der Nachweis von N, Kr und Ar-Atomen als Funktion der Konzentration[134], die Stoßdesaktivierung von Argon, untersucht in einem Strömungsreaktor[135] sowie der Nachweis von Kohlenstoffatomen und CN-Radikalen als Zwischenprodukte in der Reaktion von angeregtem Stickstoff mit C_2F_4[123]. Bemerkenswert sind die in jüngster Zeit erreichten Nachweisempfindlichkeiten für Na-Atome mit Hilfe der Resonanzfluoreszenz[137,138].

III. BESCHREIBUNG DER APPARATUR

Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Versuchsordnung bestand aus einem thermostatierbaren Strömungsreaktor mit Dosiersystem für die verwendeten Gase, einer mikrowellenbetriebenen Resonanzlampe, einer Fluoreszenzzelle mit Sauerstoff-Filter sowie einem UV-empfindlichen Photomultiplier als Signalempfänger.

1. Strömungsreaktor (s. Abb. 2)

Als Reaktionsgefäß diente ein schnelles Strömungssystem mit hoher Inertgasverdünnung, das durch eine lineare Strömungsgeschwindigkeit von 40 - 70 m/s eine Zeitauflösung von etwa 0,2 ms erlaubte. Da Reaktoren dieser Art in der Literatur bereits ausführlich beschrieben sind[98,99], sollen hier nur die wesentlichen Eigenschaften kurz erläutert und auf Besonderheiten hingewiesen werden.

Das Pyrex-Rohr mit einem Innendurchmesser von 26 mm hat eine Länge von etwa 46 cm (Eintritt des Hauptgasstromes [Punkt A] bis zum Nachweisort [B]). Die Wasserstoffatome werden in einem Seitenarm aus Quarzglas in einer Mikrowellenentladung mit einem Resonator[62], erzeugt, der seine Energie (~ 30 Watt) von einem Bosch-Generator Radarmed 12 T 202 mit einer Nennfrequenz von 2,45 GHz, max. Ausgangsleistung 200 W, bezieht. Das Gasgemisch enthielt neben einer geringen Menge H_2 ($\leq 5 \times 10^{-3}$ %) die

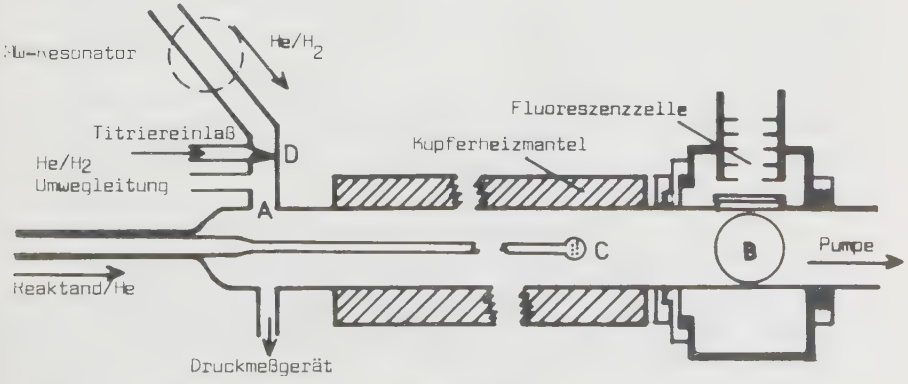

Abb. 2 Querschnitt durch das Strömungssystem

Hauptmenge des Trägergases Helium (bis zu 80 cm^3/s). Spuren von Feuchtigkeit im He-H_2-Gemisch wurden vor dem Eintritt in das Strömungssystem in einer doppeltern Tiefkühlfalle mit flüssigem Stickstoff ausgefroren.
Dem He/H_2/H-Strom wurde der Reaktand durch eine axial im Zentrum des Strömungsrohres um etwa 17 cm verschiebbare Pyrex-Sonde (Punkt C) beigemischt, deren Kopf kugelförmig ausgebildet und mit einem seitlichen Ring feiner Bohrungen versehen war, durch die der Reaktand senkrecht zur Strömungsrichtung in das He/H_2/H-Atom-Gemisch eintrat. Dem Reaktanden wurde als Inertgas He in einer Menge beigemischt, die etwa 10 % des Gesamtstromes ausmachte, um eine bessere Durchmischung der Reaktionspartner zu erreichen. Die so erreichbaren Mischzeiten liegen bei etwa 0,5 ms[101].
Zwischen der Entladungszone zur Erzeugung der H-Atome und dem Beginn des eigentlichen Strömungsrohres befand sich ein weiterer Einlaß D, durch den zum Eichen und Titrieren benötigte Gase eingelassen werden konnten, für deren Reaktion dann die gesamte Länge des Rohres zur Verfügung stand.
Etwa 10 cm vor dem Ende des Strömungsrohres waren an zwei gegenüberliegenden Seiten und im rechten Winkel dazu drei kurze Rohransätze angeblasen, die dicht an der Flucht des Rohres abgeschnitten und plangeschliffen waren. Darauf wurden LiF-Fenster (Harshaw, 25,3 mm Ø, Dicke 1 bzw. 2 mm) mit UHU-Plus Endfest 300 aufgeklebt (Punkt B in der Abb. 2). Durch das eine der Fenster konnte die Strahlung aus der Resonanzlampe in das Strömungsrohr eintreten, der nicht absorbierte Anteil verließ das System auf der gegenüberliegenden Seite, ohne Reflexionen zu verursachen und somit den Streulichtanteil zu erhöhen. Im rechten Winkel zu diesem Strahlengang befand sich das Fenster für den Austritt der Fluoreszenzstrahlung, das der Photokathode des Photomultipliers zugewandt war.
Die Strömungsgeschwindigkeit von etwa 40 - 70 m/s wurde mit einer Leybold-Heraeus-Einblockpumpe in Sperrschieberbauart E 150 (Saugleistung 150 m^3/h) aufrechterhalten. Durch ein Seitenventil konnte die wirksame Saugleistung der Pumpe bei Bedarf herabgesetzt werden.
Die Druckmessung im Strömungssystem erfolgte mit einem Wallace & Tiernan-Absolutdruckmesser FA 160 (Leybold-Heraeus) mit einem Meßbereich von 0,1 bis 20 Torr. Die Genauigkeit des Gerätes wird vom Hersteller mit $\pm$ 0,06 Torr angegeben. In regelmäßigen Zeitabständen wurde das Instrument gegen ein genaues Quecksilbermanometer geeicht.

Das Reaktionsrohr konnte auf eine Länge von etwa 25 cm durch einen Kupferheizmantel im Bereich von etwa 240 - 460 K thermostatiert werden. Der Heizmantel bestand aus zwei genau auf das Rohr aufgepaßten Halbschalen aus Kupfer, in deren eingefräste Nuten je eine Kupferkapillare eingelötet war, die durch Teflonschläuche mit einem Wärme- bzw. Kältereservoir verbunden waren. Für Temperaturen oberhalb Zimmertemperatur fand ein "Colora"-Ölthermostat Verwendung, als Kühlmittel für T< 290 K diente ein "Haake"-Kühlaggregat mit Methanolfüllung. Der gesamte Heizmantel einschließlich der Zuleitungen war mit Asbestband umwickelt, um Wärmeverluste zu vermeiden.

Mit einem Ni/CrNi-Thermoelement, das in einer Sonde anstelle der Einlaßsonde für den Reaktanden in das Strömungssystem eingeführt wurde, wurde die tatsächlich erreichte Gastemperatur im System mit der Temperatur des Öl- bzw. Kältebades verglichen. Die Abweichungen betrugen höchstens 2°, je nach Temperatur, und wurden bei der Auswertung berücksichtigt. Eine Bestimmung des Temperaturprofiles über die Länge des Strömungssystemes ergab im Bereich der Meßstrecke ebenfalls keine Abweichungen, die mehr als 4° unter der Ölbadtemperatur lagen.

2. Resonanzlampe

Als Lichtquelle zur Anregung von H-Atomen im ($1^2S_{\frac{1}{2}}$)-Grundzustand in den 1. angeregten (2^2P)-Zustand diente eine elektrodenlose Mikrowellenentladung in strömendem He von 0,4 - 0,5 Torr Gesamtdruck nach Braun und Mitarbeitern[139]. Die Entladung wurde in derselben Weise angeregt wie bei der Erzeugung der H-Atome im Strömungssystem. Die MW-Energie betrug hier 110 Watt. Die Lampe bestand aus einem Quarzrohr von 13 mm Innendurchmesser und ca. 180 mm Länge mit je einem seitlichen Gasein- und -auslaß. An der Stirnseite neben dem Gaseinlaß war über einen angeblasenen äußeren Quarzmantel ein LiF-Fenster (25,3 mm Ø, 1 mm dick) mit UHU-Plus aufgeklebt.
Der äußere Quarzmantel diente dazu, jeden direkten Kontakt des Klebers mit dem Gasstrom im Innern des Rohres zu vermeiden, um die Möglichkeit der Bildung evtl. Verunreinigungen auszuschließen.
Die Richtung des Gasstromes in der Lampe war so gewählt, daß dieser sich vom Fenster fortbewegte, um zu vermeiden, daß in der Entladungszone gebildete H-Atome die vom Entladungsplasma emittierte Lyman-α-Strahlung absorbierten (Selbstabsorption) und so die nutzbare Lichtausbeute drastisch verringern.

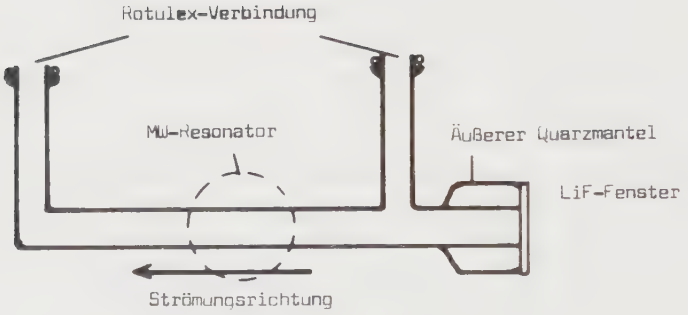

Abb. 3 Resonanzlampe

Trotzdem läßt sich die Selbstabsorption einer solchen Lampe nur dann weitgehend vermeiden, wenn die H_2-Konzentration nicht wesentlich größer als 25 ppm ist[140].

Deshalb wurde im vorliegenden Fall hochreines He (N 5.6) mit einem H_2-Gehalt <0,5 ppm verwendet. Die darin außerdem enthaltenen Spuren von H_2O (<2,0 ppm) sowie durch kleine Lecks in das System geratenen Feuchtigkeitsspuren wurden durch eine Intensivkühlfalle bei 77 K ausgefroren. Die noch verbleibenden Reste von Wasser sowie Spuren von H_2 reichten noch aus, um eine genügende Fluoreszenz von H-Atomen im Strömungssystem zu erzeugen. Trotzdem soll eine solche Emissionslinie noch 50 % Selbstabsorption zeigen[141].

Die Verbindung der abnehmbaren Resonanzlampe zur Gasversorgungs- und Pumpleitung erfolgte über zwei sorgfältig gereinigte Rotulex-Kugelschliffe 19/9 mit Teflon-Dichtung. Der Gasstrom wurde von einer Drehschieberpumpe (Brand RD 3) mit einem Nennsaugvermögen von 3,5 m^3/h aufrechterhalten; um die Diffusion von Öldämpfen in die Resonanzlampe zu verhindern, wurde zwischen Pumpe und Lampe eine Tiefkühlfalle geschaltet. Auf diese Weise konnte die Lampe bis auf einen Druck von 10^{-3} Torr evakuiert werden. Der Gasstrom, der über ein Edelstahlreduzierventil (L'Air Liquide, Paris) der Druckflasche entnommen wurde, wurde über ein Teflon-gedichtetes Vollglasventil (Normag) geregelt, so daß der Druck in der Lampe etwa 0,4 Torr betrug; diese Einstellung entsprach einem Gasdurchsatz von etwa 65 Torr cm^3/s.

Die Druckmessung in der Lampe erfolgte unmittelbar hinter der Resonanzlampe mit einer geregelten Wärmeleitungsvakuummeter Thermovac TM 201 mit angeblasener Glasmeßröhre TR 201 GA von Leybold-Heraeus.
Die Dichtigkeit der Resonanzlampe und des zugehörigen Betriebssystems gegen Atmosphärendruck wurde aus dem Druckanstieg im ruhenden Zustand auf weniger als 10^{-5} Torr.l/s geschätzt.

3. Fluoreszenzzelle mit O_2-Filter

Die Verbindung des Strömungssystems, der Resonanzlampe und des Photomultipliers erfolgte in der Fluoreszenzzelle (Abb. 4).
Sie bestand aus einem zylindrischen Messinggehäuse von 100 mm Ø und 50 mm Länge, das über den Strömungsreaktor geschoben und durch Quetschverschraubungen mit O-Ring-Dichtung befestigt wurde.
An der dem Strömungssystem zugewandten Stirnseite befand sich eine Bohrung von 50 mm Ø, die groß genug war, um das Reaktionsrohr samt den aufgeklebten LiF-Fenstern durchzulassen.

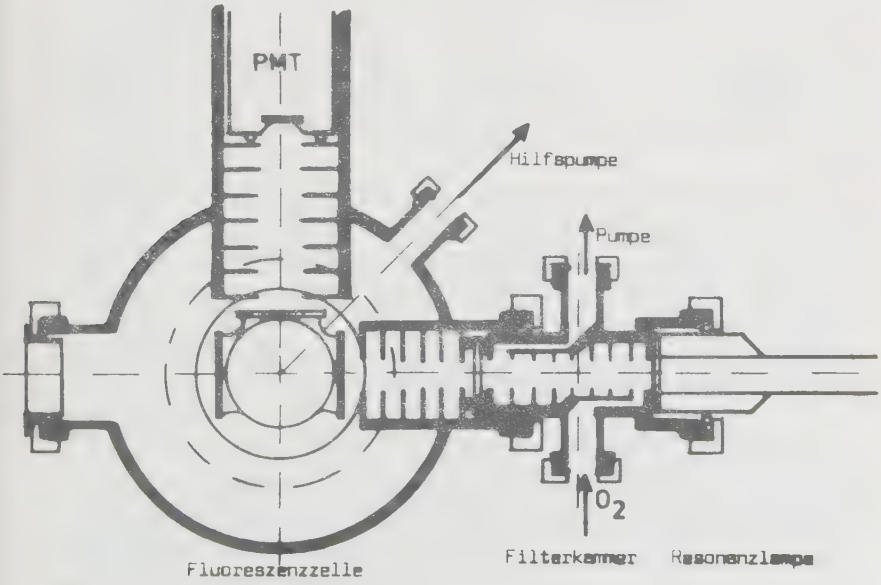

Abb. 4 Querschnitt durch die Fluoreszenzzelle mit O_2-Filter

Der Verschlußdeckel für diese Seite der Zelle, dessen Bohrung genau dem Durchmesser des Strömungsreaktors entsprach, verblieb ständig auf dem Strömungssystem.

Im rechten Winkel zum Strömungsreaktor und im rechten Winkel zueinander wies die Fluoreszenzzelle drei Rohransätze zur Aufnahme der Resonanzlampe und des Photomultipliers auf. Der dritte Ansatz wurde als Sichtfenster zum geometrischen Justieren der Anordnung verwendet und bietet auch die Möglichkeit zur Durchführung von Absorptionsmessungen.

Zwischen Resonanzlampe und Fluoreszenzzelle war eine Filterkammer von 50 mm Länge und 25 mm Ø eingefügt, die von molekularem Sauerstoff bei einem Druck von etwa 100 Torr durchströmt wurde. O_2 absorbiert ultraviolette Strahlung im Bereich von etwa 1000 - 1800 Å (Schumann-Runge-Banden und -Kontinuum). Um 1216 Å sinkt der Absorptionskoeffizient um mehrere Größenordnungen auf 0,27 $cm^{-1}atm^{-1}$, so daß ein scharfes Fenster für Lyman-α-Strahlung entsteht[142-145].

Durch eine in die Filterkammer eingelötete Kupferkapillare wurde erreicht, daß der O_2-Strom die Kammer in Längsrichtung durchspülte; andernfalls sammeln sich in der Nähe der Fenster Reaktionsprodukte von angeregten O_2-Molekülen und evtl. O-Atomen mit dem Kammermaterial an, die die wirksame Lyman-α-Strahlung absorbieren. Man kann diesen Effekt deutlich beobachten, wenn man den O_2-Strom abstellt und die Abnahme des Streulichtsignals verfolgt.

In der Filterkammer und im Rohransatz vor dem Fenster des Photomultipliers waren im Abstand von 5 mm je 10 dünne Scheiben mit einem Mittelloch von 7 mm Ø eingelötet, um den Streulichtanteil des gemessenen Signals herabzusetzen. Demselben Zweck diente die Schwärzung des gesamten Innenraumes der Fluoreszenzzelle und der Filterkammer. Die Filterkammer war von der Fluoreszenzzelle durch ein LiF-Fenster getrennt, so daß die Fluoreszenzzelle mit einer Hilfspumpe evakuiert werden konnte.

4. Photomultiplier und Meßelektronik

Als Signalempfänger für die Fluoreszenzstrahlung diente ein Vakuum-UV-empfindlicher Photomultiplier 541G-08-18 (EMR-Schlumberger Photoelectric) mit einer Strahlungsempfindlichkeit von 13,2 mA/Watt, entsprechend einer Quantenausbeute von 13,5 % bei Lyman-α-Strahlung. Die Meßröhre ist an der Vorderseite mit einem LiF-Fenster ausgerüstet, so daß Wellenlängen mit $\lambda < 1050$ Å nicht mehr registriert werden. Bei 2537 Å (Hg-Linie) beträgt die

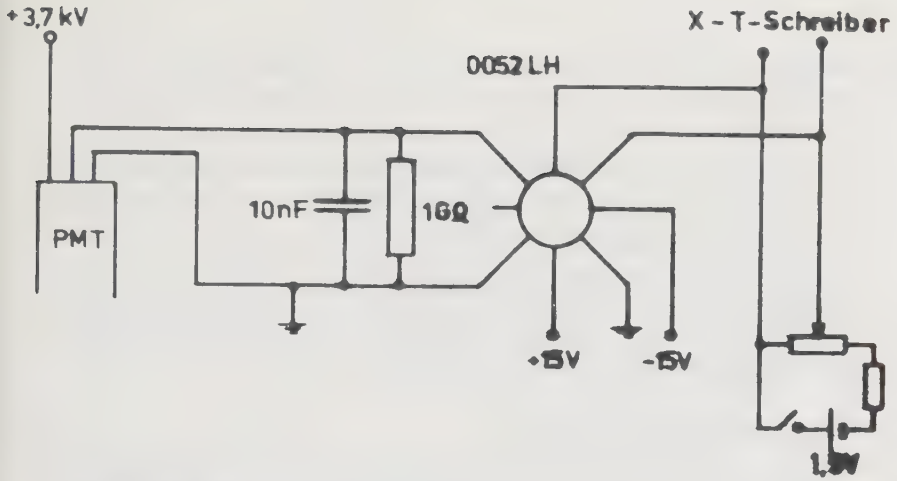

Abb. 5 Verstärkerschaltung des Photomultiplier-Signals

Quantenausbeute nur noch weniger als 10^{-4} %, so daß Störungen durch Tageslicht oder durch evtl. auftretende OH-Resonanzstrahlung (um 3100 Å) ausgeschlossen sind.

Der Multiplier wurde bei einer Gleichspannung von + 3,7 kV betrieben, die einem geregelten Keithley-Hochspannungsnetzgerät Mod. 202 entnommen worden. Der Verstärkungsfaktor des Multipliers betrug bei dieser Spannung 3×10^{7} bei einem Dunkelstrom von 3×10^{-11} A.

Die Signalströme aus dem Multiplier wurden über einen Arbeitswiderstand von 1 GΩ einem Operationsverstärker 0052 LH (National Semiconductors) zugeführt (Abb. 5), der je 10^{-12} A eine niederohmige Spannung von 1 mV lieferte. Diese Signalspannung wurde mit einem X-T-Linienschreiber Philips PM 8100 registriert.

Um die Meßeinrichtung unempfindlicher gegen äußere Störfelder zu machen, wurde dem Arbeitswiderstand ein Kondensator der Kapazität 10 nF parallelgeschaltet, wodurch die Signale eine Anstiegszeit von 10 s erhielten. Schnelle Störimpulse konnten damit weitgehend unterdrückt werden.

Da sich die Mikrowellenentladungen in der Resonanzlampe und im Strömungssystem als relativ starke Störsender erwiesen, wurden sie mit einer dünnen Aluminiumfolie abgeschirmt.

Unter diesen Bedingungen war der begrenzende Faktor für die Empfindlichkeit der Meßanordnung die Stabilität (Rauschen) des Streulichtes aus der Resonanzlampe, deren absolute Intensität auf dem Schreiber etwa 25 mV ausmachte, die sich zu dem Dunkelstrom von 30 mV addierte. Die Rauschbreite (Stärke der Schwankungen des gesamten Signals) betrug etwa 0,3 mV.

Um das Hintergrundsignal von 55 mV zu kompensieren und so empfindlichere Meßbereiche auf dem Schreiber einstellen zu können, wurde zwischen Strom-Spannungswandler und Schreiber ein Kompensationsglied, bestehend aus einer 1,5 V-Batterie und einem Potentiometer, eingeschaltet, mit dem man Gegenspannungen von 5 - 100 mV einstellen konnte.

5. Messen und Dosieren der Gase

Die Dosierung des Heliums als Hauptströmungsmenge erfolgte über Bodensteinventile, die Menge wurde mit Kugelschwebekörper-Durchflußmessern (Fischer & Porter Präzisionsmeßrohre FP 1/8 - 16 - G - 5/81, FP - 1/16 - 08 - G - 5/81 mit Edelstahlkugel als Schwebekörper), die mit einem Seifenblasenzähler geeicht wurden, bestimmt. Obwohl mit diesen Durchflußmessern die Gasmengen nur auf etwa $\pm$ 2 % genau zu bestimmen sind, wurden sie den bewährten Kapillarströmungsmessern mit Dibutylphtalat als Manometerflüssigkeit vorgezogen, um die Möglichkeit des Eindringens von Verunreinigungen in den Gasstrom auszuschließen.
Der Vordruck zu den Durchflußmessern wurde mit einem Differenzdruckmanometer (Membranfeindruckmesser 671 M 250, Meßbereich 250 mm WS, Wilhelm Lambracht KG, Göttingen) bestimmt und so eingestellt, daß in den Strömungsmessern ständig ein leichter Überdruck (~100 mm WS) gegen Atmosphäre herrschte, da die Meßrohre nicht völlig vakuumdicht waren. Die Dosierung des H_2-Stroms erfolgte mit einem Edelstahlfeindosierventil, bei dem eine Edelstahlnadel in einer Glaskapillare bewegt wurde. Diese Ventile konnten für die aggressiven Reaktanden (Cl_2, NOCl, NO_2) nicht verwendet werden, hierfür wurden zwei Normag-Glasventile mit Teflondichtung in Tandemschaltung benutzt, so daß die Gase hier nur mit Glas und Teflon in Berührung kamen.
Die Strömungsmengen des Wasserstoff- und Reaktandenflusses wurden aus dem zeitlichen Druckanstieg in einem geeichten Volumen (~1600 cm^3) berechnet. Als Druckmeßgerät diente der W & T Absolutdruckmesser FA 160, der zu diesem Zweck durch zwei Ventile vom Strömungssystem abgetrennt und an den Druckanstiegskolben angeschlossen wurde.

Ein schwieriges Problem stellte die Erzeugung so geringer Atomkonzentrationen (10^{11} - 10^{12} Atome/cm^3) dar, wie sie zum Nachweis mit Resonanzfluoreszenz benötigt werden.

Durch zwei Maßnahmen wurde der angestrebte Konzentrationsbereich erreicht. Zuerst wurde kein reines H_2 eingesetzt, sondern eine Mischung von 1 % H_2 in He, die direkt einer entsprechend aufgepreßten Druckgasflasche entnommen werden konnte.

Außerdem wurde die Hauptmenge des Hauptgasstromes (He + He/H_2-Gemisch) vor der Mikrowellenentladung zur Erzeugung der Atome durch zwei Kapillaren im Verhältnis 1 : 10 geteilt und der größere Anteil durch eine Umwegleitung hinter der Entladung wieder in das Strömungssystem eingeschleust.

Durch beide Maßnahmen konnte die H-Atom-Konzentration gegenüber herkömmlichen Strömungssystemen um etwa 3 Größenordnungen gesenkt werden.

Alle Schlauchverbindungen zwischen den Dosiereinrichtungen und dem Strömungssystem (Polyäthylen, 7 mm Ø) wurden an den Übergangsstellen sorgfältig mit UHU-Plus abgedichtet, um das Eindringen von Luft auszuschließen, da bei den kleinen eingesetzten H-Atom-Konzentrationen bereits kleine eingedrungene Mengen N_2, O_2 und H_2O, die in der Entladung N- und O-Atome sowie OH-Radikale bilden, zu unkontrollierbaren Konkurrenzreaktionen führen oder unerwünschte Fluoreszenzsignale (O-Atom-Triplet bei 1306 Å) erzeugen können. So betrug die Leckrate der Dosier- und Meßeinrichtungen sowie der Zuleitung zur Entladung stets weniger als 5×10^{-6} Torr.l/s.

6. Reinheit der verwendeten Gase

Folgende Gase wurden verwendet:

Helium:	Messer-Griesheim	N 4.6	(>99,996 %)
Wasserstoff:	Messer-Griesheim	N 4.6	(>99,996 %)
Chlor:	Matheson	1.8	(>98 %)
Nitrosylchlorid:	Matheson	1.8	(>98 %)
Stickstoffdioxid:	Messer-Griesheim	1.8	(>98 %)

Sämtliche Gase wurden ohne weitere Reinigung direkt den Druckzylindern entnommen. Spuren von Wasser im Hauptgasstrom wurden mit flüssigem Stickstoff ausgefroren. Die Chlor- und NOCl-Flasche wurden beim Betrieb in ein Kältebad (Eis-Kochsalzmischung bei Cl_2, Eisbad bei NOCl) gestellt.

Dadurch wurde der Zylinderdruck auf etwas über eine atm. gesenkt, was die spätere Dosierung wesentlich vereinfachte; außerdem wurden kondensierbare Verunreinigungen wie NO_2 und H_2O dadurch weitgehend zurückgehalten. Die übrigen Verunreinigungen (Luft, NO, H_2) stören nicht, da sie mit H-Atomen wesentlich langsamer reagieren als der jeweilige Reaktand. Der dadurch entstehende Fehler kann daher vernachlässigt werden.

IV. MESSUNGEN ZUR METHODE

1. Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der H-Atom-Konzentration

Die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Konzentration der H-Atome ist bereits im Abschnitt II. 2. (Physikal. Grundlagen der Resonanzfluoreszenz) diskutiert worden. Dort wurde gezeigt, daß nur bis zu einer bestimmten H-Atom-Konzentration ($H<10^{12}$ Atome/cm^3) eine lineare Abhängigkeit von I_{RF} erwartet werden kann. Wegen der großen Bedeutung einer linearen Beziehung zwischen beiden Größen für die Anwendbarkeit der Resonanzfluoreszenz bei kinetischen Messungen wurde das RF-Signal in Abhängigkeit von der H-Atom-Konzentration auch experimentell bestimmt.

1.1 Relative Messung

Wenn für eine Mikrowellenentladung von H_2 in starker Verdünnung mit He ein konstanter Dissoziationsgrad bei sonst gleichen Meßbedingungen (Druck, Strömungsgeschwindigkeit, MW-Energie) angenommen wird, so gilt $[H] \propto [H_2]$, und die gemessene Fluoreszenzintensität kann gegen die H_2-Konzentration aufgetragen werden.

Abb. 6 ist eine solche Darstellung. $[H_2]$ wurde im Bereich von 3×10^{11} bis $2{,}5 \times 10^{13}$ Moleküle/cm^3 variiert (p = 1,6 Torr, v = 40 m/s, MW-Energie = 40 W). Man erkennt, daß bis zu einer H_2-Konzentration von 4×10^{12} Moleküle/cm^3 das Fluoreszenzsignal linear mit $[H_2]$ ansteigt. Oberhalb von $[H_2]$ 8×10^{12} Moleküle/cm^3 wird I_{RF} mit wachsender H_2-Konzentration wieder kleiner (nichtlineare Absorption und Fluoreszenz-quenching durch H_2).

Bei der Durchführung dieser Experimente wurde beobachtet, daß sich das Fluoreszenzsignal, das einer bestimmten H-Atom-Konzentration zugeordnet werden kann, im Verlauf der Meßzeit verringert (nach 8 Stunden etwa um den Faktor 2,5). Das kann auf die Bildung von Verunreinigungen in der Resonanzlampe und auf den LiF-Fenstern zurückgeführt werden. Wird das System bei abgeschalteten MW-Entladungen mehrere Stunden abgepumpt (über Nacht), so wird wieder die ursprüngliche Signalhöhe beobachtet.

Der erhaltene Verlauf der Signalhöhe ist nicht mehr allein eine Funktion der H-Atom-Konzentration, sondern auch der Meßzeit, und bei der Messung in der Reihenfolge zunehmender Konzentrationen erhält man eine Krümmung der Auftragung bereits bei geringeren Konzentrationen als es den optischen Bedingungen (opt. Dichte k.l) entspricht. Der erhaltene Wert von 4×10^{12} Molekülen/cm^3 ist daher als untere Grenze anzusehen.

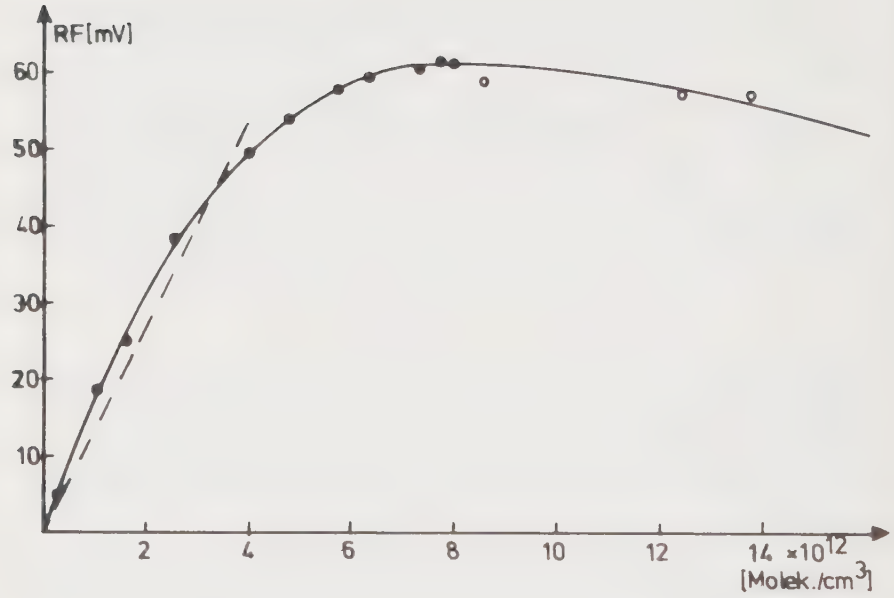

Abb. 6 Fluoreszenzsignal als Funktion der H_2-Konzentration

Diese Auftragung enthält nur relative H-Atomkonzentrationen, da der Dissoziationsgrad der H_2-Moleküle nicht genau bekannt ist. Es wird daher eine Eichmessung benötigt, die absolute H-Atomkonzentrationen liefert und auch den Effekt der Signalverschlechterung im Verlaufe der Messung unterdrückt.

1.2 Absolutbestimmung der H-Atomkonzentration

Die vorliegende H-Atomkonzentration wurde durch Gastitration bestimmt. Bei einem fest eingestellten H_2-Partialdruck (und damit bei konstanter H-Atomkonzentration) wurden H-Atome in einer schnellen Reaktion bis zum vollständigen Verbrauch des Reaktanden umgesetzt und die relative Abnahme des Fluoreszenzsignals (RF/RF_0) als Funktion der Reaktandenkonzentration bestimmt. Bei linearer Abhängigkeit des Fluoreszenzsignals von der H-Atomkonzentration erhält man eine Gerade, die die Abszisse in einem Punkt schneidet, an dem die eingesetzte Reaktandenkonzentration gleich der Atomkonzentration ist.

Dieses Verfahren setzt voraus, daß am Nachweisort der Atome die Reaktion vollständig abgelaufen ist, d.h. daß der im Unterschuß vorhandene Reaktand völlig verbraucht ist. Das ist bei den üblicherweise in Strömungssystemen verwendeten Konzentrationen ($>10^{13}$ Atome/cm^3) nahezu immer gegeben. Im vorliegenden Fall aber sind die eingesetzten Atomkonzentrationen erheblich geringer, und die Vollständigkeit des Reaktandenumsatzes und damit die Gültigkeit des Verfahrens muß getrennt abgeschätzt werden.

Am Äquivalenzpunkt (Atomkonzentration = Reaktandenkonzentration $=[A]_o$) gilt die Beziehung

$$kt = \frac{1}{[A]_o}\left(\frac{[A]_o}{[A]} - 1\right) \quad ,$$

die sich aus der Lösung der Reaktionsgleichung

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

durch Integration ergibt.

Setzt man 90 % Umsatz voraus, d.h. wird ein Fehler von 10 % in Kauf genommen, so ist $[A]_o/[A] = 10$ und

$$[A]_o = \frac{9}{kt} \quad .$$

Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 m/s und einer verfügbaren Reaktionsstrecke von 40 cm beträgt die Reaktionszeit t = 40 ms. Bei einer Titrationsreaktion mit der Geschwindigkeitskonstanten $k = 10^{13}$ $cm^3/mol.s = 1{,}7 \times 10^{-11}$ cm^3/Molekül.s ist dann die kleinste noch titrierbare Konzentration

$$[A]_o \approx 1{,}3 \times 10^{13} \text{ Teilchen/cm}^3 \quad .$$

Bei kleineren Konzentrationen erhält man vor allem in der Nähe des Äquivalenzpunktes Abweichungen von einer Geraden, d.h. die noch vorhandene Atomkonzentration und damit das relative Fluoreszenzsignal sind größer als nach der eingesetzten Reaktandenkonzentration zu erwarten.

a) Titration mit NOCl[153)]

Erste Experimente zur Bestimmung der absoluten H-Atomkonzentration wurden durch Titration mit NOCl durchgeführt. Dabei wurde die Abnahme des Fluoreszenzsignals als Funktion der zugesetzten NOCl-Menge verfolgt, die unter der Voraussetzung eines vollständigen NOCl-Umsatzes nach $H + NOCl \longrightarrow NO + HCl$ linear erfolgen sollte.

Für die Abschätzung des vollständigen NOCl-Umsatzes wurde die Geschwindigkeitskonstante $k = 1{,}8 \times 10^{13}$ $cm^3/mol.s$ [93] benutzt. Es wurde später nachgewiesen (siehe Ergebnisse), daß dieser Wert um einen Faktor 2 zu groß ist und deshalb einen nicht vollständigen Umsatz an NOCl während der Titration bewirkt. Tatsächlich zeigten die gemessenen Abhängigkeiten der Fluoreszenzintensität von der NOCl-Konzentration schon bei relativ geringem NOCl-Zusatz Abweichungen von einer linearen Beziehung.
Aus diesen Messungen konnte daher nur abgeschätzt werden, daß die H-Atomkonzentration etwa 15 % der eingesetzten H_2-Menge entspricht. Da nur etwa 10 % der H_2-Menge durch die MW-Entladung geführt wird (der Rest umgeht die Entladung durch eine getrennte Zuleitung), entspricht dies einer etwa 75 %igen Dissoziation des H_2 in der Entladung.

b) Titration mit NO_2

Wegen des unzureichenden Ergebnisses der NOCl-Titration wurde eine weitere Titration mit NO_2 durchgeführt. Diese Reaktion wurde gewählt, weil sie sehr schnell verläuft ($k \geq 7 \times 10^{13}$ $cm^3/mol.s$) und deshalb den Einsatz kleinerer H-Atomkonzentrationen zuläßt. Entsprechend dem Brutto-Umsatz dieser Reaktion $2\,H + 3\,NO_2 \longrightarrow 3\,NO + H_2O + O_2$ ist ein Stöchiometriefaktor $\Delta NO_2 / \Delta H = 1{,}5$ zu beachten.
In einem ersten Experiment wurde reines NO_2 ohne Inertgasverdünnung eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Abb. 7 a graphisch aufgetragen. Am Äquivalenzpunkt ergibt sich eine NO_2-Konzentration von $11{,}3 \times 10^{12}$ Moleküle/cm^3, das entspricht einer H-Atomkonzentration von $7{,}6 \times 10^{12}$ Atome/cm^3. Bei einer eingesetzten H_2-Konzentration von $4{,}8 \times 10^{13}$ Moleküle/cm^3, von denen etwa 10 % durch die Entladung in das Strömungssystem gelangt sind, entspricht das einer 80 %igen Dissoziation von H_2 in der Entladung.
Da es sich als schwierig herausstellte, die benötigten kleinen NO_2-Mengen unverdünnt zu dosieren, wurde eine zweite Titration bei kleineren H_2-Ausgangskonzentrationen mit einer 1 %igen NO_2/He-Mischung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 7 b dargestellt.
Am Äquivalenzpunkt ergab sich eine NO_2-Konzentration von $2{,}2 \times 10^{12}$ Moleküle/cm^3, entsprechend $1{,}5 \times 10^{12}$ H-Atomen/cm^3. Bei einer eingesetzten gesamten H_2-Konzentration von $6{,}7 \times 10^{12}$ Moleküle/cm^3, von denen wiederum etwa 10 % durch die Entladung gehen, bedeutet das eine nahezu vollständige Dissoziation der H_2-Moleküle in der MW-Entladung.

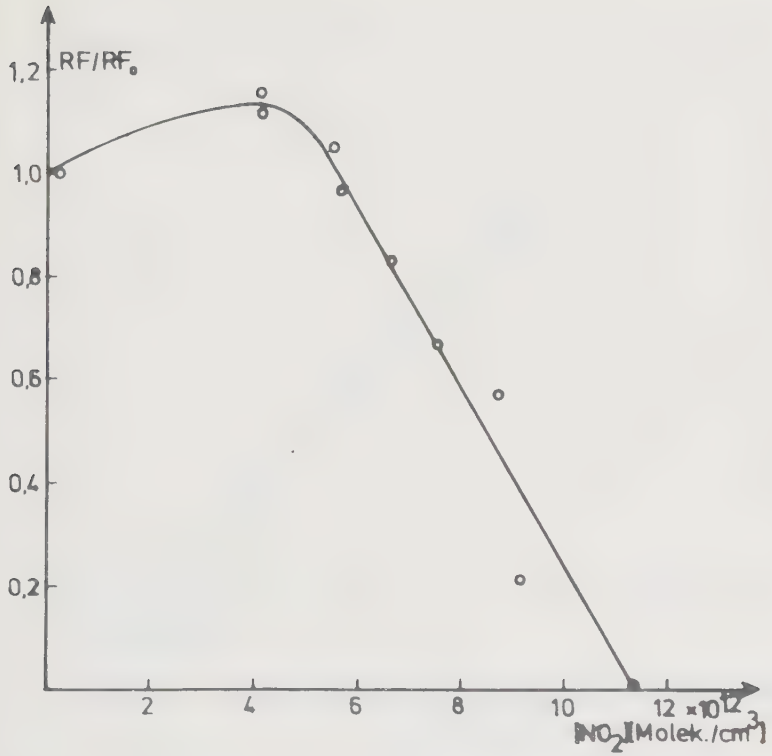

Abb. 7 a H-Atom-Titration mit NO_2 (unverdünntes NO_2).
$[H_2] = 4{,}8 \times 10^{13}$/Molek./cm^3

Für die folgenden kinetischen Messungen kann man deshalb für eine grobe Abschätzung davon ausgehen, daß die eingesetzte H-Atomkonzentration etwa 20 % der gesamten eingesetzten H_2-Menge ausmacht.
Aus beiden Auftragungen (7a, b) läßt sich auch der Bereich der linearen Abhängigkeit des Fluoreszenzsignals von der H-Atomkonzentration ablesen: $[H] \leq 9 \times 10^{11}$ Atome/cm^3. Das ist in guter Übereinstimmung mit dem bei den relativen Messungen erreichten Ergebnis und den theoretischen Voraussagen von Kopfermann[111] und Ladenburg[112].

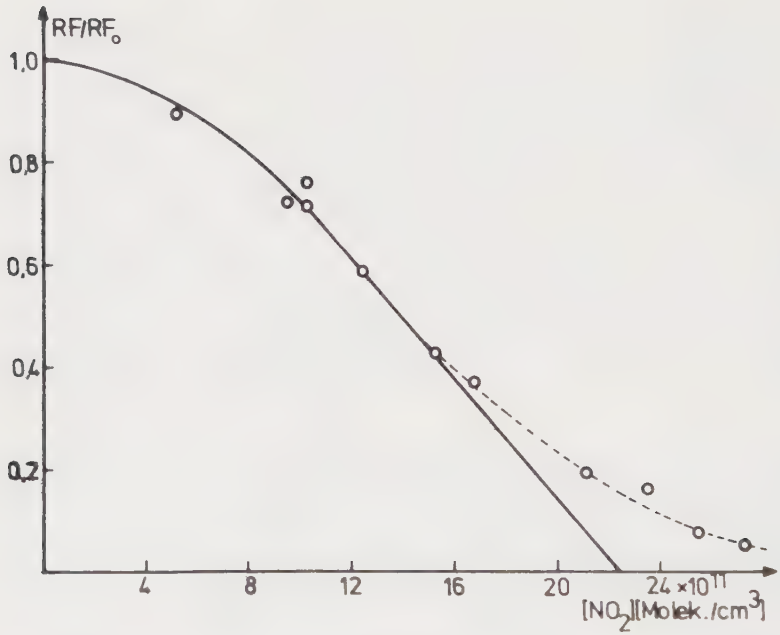

Abb. 7 b H-Atom-Titration mit NO_2 (1 % NO_2/He-Mischung).
$[H_2] = 6{,}7 \times 10^{12}$ Molek./cm^3

In der vorliegenden Arbeit wurde bei den kinetischen Messungen die eingesetzte H-Atomkonzentration bis auf ganz wenige Ausnahmen immer unter 9×10^{11} Atome/cm^3 gehalten. Da der Verbrauch in der Mischzone, bevor die eigentliche kinetische Auswertung beginnt, etwa die Hälfte der Gesamtmenge ausmacht ($\Delta \lg [H] \approx - 0{,}3$), wurden die eigentlichen Messungen bei einer H-Atomkonzentration $[H] < 4 \times 10^{11}$ Atome/cm^3 ausgeführt.
Die Nachweisgrenze (Signal/Rauschverhältnis 1 : 1) bei einem Rauschpegel von 0,3 mV lag bei 5×10^9 Atome/cm^3 (Abb. 8). Bei den kinetischen Messungen wurde der H-Atom-Verbrauch im allgemeinen bis zu Konzentrationen unter 10^{10} Atome/cm^3 verfolgt.

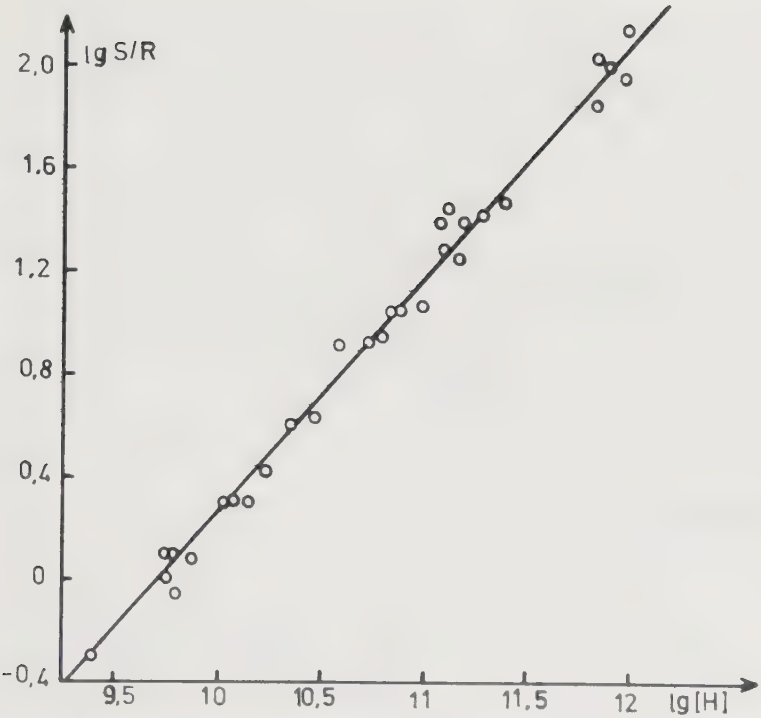

Abb. 8 Abhängigkeit des Signal/Rauschverhältnisses von der H-Atomkonzentration

2. Testreaktionen zur Prüfung der Methode

2.1 Die Reaktion H + C_2H_4

Nachdem im verwendeten Konzentrationsbereich eine lineare Abhängigkeit des Fluoreszenzsignals von der Atomkonzentration nachgewiesen war, wurde die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion

$$H + C_2H_4 \longrightarrow C_2H_5^*$$

gemessen. Das diente zur Kontrolle, ob mit der vorliegenden Versuchsanordnung bekannte k-werte aus der Literatur reproduziert werden können oder ob systematische experimentelle Fehler zu berücksichtigen sind.

Als Referenzwerte zu den hier gefundenen Ergebnissen werden die Daten von Braun und Mitarbeitern[30] verwendet, die für die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante als Funktion des Druckes im Reaktor angeben

$$k_{bi} = \frac{8{,}18 \times 10^{11}}{1 + \frac{7{,}39}{p^{0{,}51}}} \text{ cm}^3/\text{mol.s} \quad (T = 298 \text{ K})$$

In der Tabelle 1 sind die hier gemessenen Werte denen nach der obigen Formel berechneten gegenübergestellt und in Abb. 9 graphisch dargestellt. Die ausgezogene Linie ist die von Braun berechnete Kurve $k_{bi} = f(p)$ mit den von ihm angegebenen Fehlerbreiten (als Balken eingetragen).
Wie man sieht, stimmen die Ergebnisse gut überein.

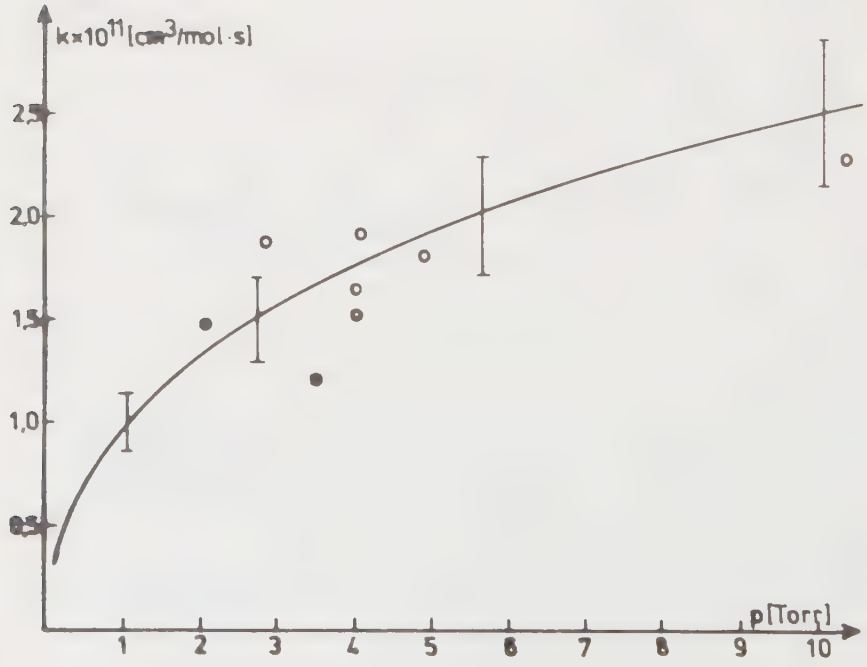

Abb. 9 Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion $H + C_2H_4$

Tabelle 1: Meßergebnisse der Reaktion H + C_2H_4

T (K)	p (Torr)	v_s(m/s)	$[C_2H_4]_o \times 10^{-14}$ (Molek./cm^3)	$[H]_o \times 10^{-11}$ (Atome/cm^3)	$\frac{\Delta \ln [H]}{\Delta t}$ (s^{-1})	k(cm^3/mol.s)	Braun et al. (cm^3/mol.s)
298	2,06	29,76	16,00	4,93	386	$1,45 \times 10^{11}$	$1,34 \times 10^{11}$
297	2,86	43,56	4,67	3,03	145	$1,87 \times 10^{11}$	$1,54 \times 10^{11}$
297	3,47	36,10	8,52	3,40	169	$1,19 \times 10^{11}$	$1,66 \times 10^{11}$
297	4,04	30,89	9,81	4,40	267	$1,64 \times 10^{11}$	$1,77 \times 10^{11}$
298	4,04	31,01	9,54	4,37	239	$1,51 \times 10^{11}$	$1,77 \times 10^{11}$
297	4,06	30,80	9,97	3,97	316	$1,91 \times 10^{11}$	$1,77 \times 10^{11}$
298	4,92	25,46	11,60	5,13	348	$1,80 \times 10^{11}$	$1,91 \times 10^{11}$
298	10,40	12,11	19,50	14,67	742	$2,28 \times 10^{11}$	$2,53 \times 10^{11}$

Tabelle 2: Meßergebnisse der Reaktion H + C_3H_6

								Wagner/Zellner (cm^3/mol.s)
296	2,22	36,30	5,98	7,90	553	$5,59 \times 10^{11}$	$6,40 \times 10^{11}$	$6,1 \times 10^{11}$
297	2,39	33,86	8,91	8,80	931	$6,68 \times 10^{11}$	$6,48 \times 10^{11}$	$6,1 \times 10^{11}$
297	2,46	32,57	1,65	9,17	156	$5,70 \times 10^{11}$	$6,51 \times 10^{11}$	$6,1 \times 10^{11}$
296	3,04	40,75	9,19	5,50	870	$5,70 \times 10^{11}$	$6,73 \times 10^{11}$	$6,1 \times 10^{11}$

2.2 Die Reaktion $H + C_3H_6$

Eine weitere Überprüfung der mit dieser Versuchsanordnung erhaltenen Ergebnisse an Hand anerkannter Literaturwerte erfolgte an der Additionsreaktion von H-Atomen an Propylen:

$$H + C_3H_6 \longrightarrow C_3H_7^*$$

Für diese Reaktion geben Braun und Mitarbeiter k_{bi} als Funktion des Drucks an[31)]

$$k_{bi} = \frac{9{,}68 \times 10^{11}}{1 + \frac{0{,}765}{\sqrt{p}}} \text{ cm}^3/\text{mol.s} \quad (T = 298 \text{ K})$$

In der Tabelle 2 sind die gemessenen Werte denen nach obiger Formel berechneten gegenübergestellt. Ebenfalls in der Tabelle enthalten sind die Ergebnisse von Wagner und Zellner[145)]. Sie erhielten $k = 6{,}1 \times 10^{11}$ cm^3/mol.s im Druckbereich zwischen 2 und 3 Torr (298 K). Beide Werte stimmen recht gut mit den hier erhaltenen Ergebnissen überein.

Aufgrund dieser Übereinstimmung der gemessenen Geschwindigkeitsparameter mit anerkannten Literaturwerten kann davon ausgegangen werden, daß mit der vorstehend beschriebenen Versuchsanordnung zuverlässige Ergebnisse gewonnen werden können.

V. MESSERGEBNISSE UND DISKUSSION

1. Die Reaktion $H + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl$ (1)

Die Reaktion zwischen H-Atomen und Chlor wurde im Temperaturbereich von 252 - 458 K bei Drucken von 1,75 - 4,9 Torr untersucht. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Da alle Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit bei großem Cl_2-Überschuß ($[Cl_2]_o/[H]_o$ = 17 - 143, typischer Wert: 100facher Überschuß) vorgenommen wurden, kann die Cl_2-Konzentration für den gesamten Verlauf der Reaktion als konstant angenommen werden, d.h. es ist ein Abfall der H-Atomkonzentration nach pseudo-1.Ordnung zu erwarten.

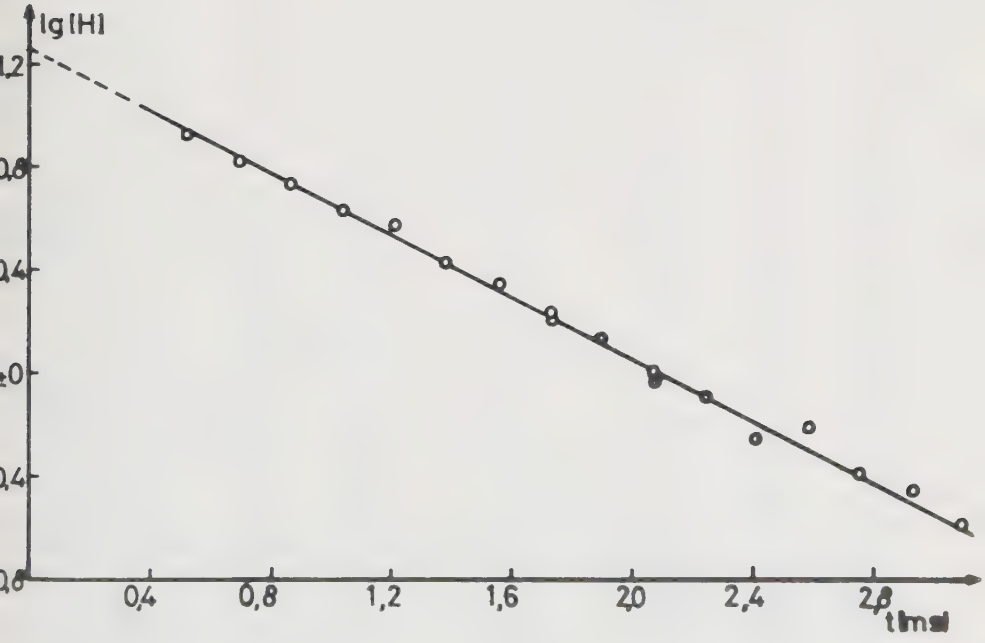

Abb. 10 Logarithmische Abnahme der H-Atomkonzentration mit der Reaktionszeit $[Cl_2] = 7,5 \times 10^{13}$ Molek./cm^3, $[H]_o = 6,6 \times 10^{11}$ Atome/cm^3, p = 2,4 Torr, T = 331 K

Tabelle 3: Meßergebnisse der Reaktion H + Cl_2

T (K)	p (Torr)	v_s(m/s)	$[Cl_2]_o \times 10^{-13}$ (Molek./cm^3)	$[H]_o \times 10^{-11}$ (Atome/cm^3)	$\frac{\Delta \ln[H]}{\Delta t}$ (s^{-1})	k(cm^3/mol.s)
252	4,90	21,50	6,83	24,93	728	$7,54 \times 10^{12}$
266	3,75	29,66	7,15	10,53	952	$8,16 \times 10^{12}$
278	2,43	47,77	5,23	6,50	920	$1,06 \times 10^{13}$
278	2,43	47,74	5,93	6,50	1014	$1,03 \times 10^{13}$
279	2,54	46,12	7,40	7,03	1119	$9,12 \times 10^{12}$
284	2,67	44,97	9,61	7,13	1535	$9,61 \times 10^{12}$
294	3,08	41,55	3,03	4,57	506	$1,01 \times 10^{13}$
294	3,08	41,54	2,75	4,20	506	$1,11 \times 10^{13}$
295	3,62	34,60	3,66	3,60	641	$1,03 \times 10^{13}$
295	3,62	34,59	1,68	3,27	251	$1,04 \times 10^{13}$
296	1,87	66,96	6,46	4,63	1205	$1,12 \times 10^{13}$
296	1,84	68,89	5,94	4,30	1023	$1,04 \times 10^{13}$
299	2,17	58,41	5,98	5,10	1054	$1,06 \times 10^{13}$
299	2,40	52,54	5,68	7,67	1133	$1,20 \times 10^{13}$
301	2,13	59,63	9,98	7,07	1732	$1,05 \times 10^{13}$
301	2,40	52,54	7,13	7,47	1560	$1,11 \times 10^{13}$
302	2,40	52,83	5,98	7,23	1011	$1,02 \times 10^{13}$
302	2,40	52,84	5,36	7,33	936	$1,05 \times 10^{13}$
302	2,25	35,28	1,84	10,87	374	$1,23 \times 10^{13}$
303	2,39	53,01	5,76	5,77	1160	$1,21 \times 10^{13}$
312	2,40	55,19	6,28	8,80	1323	$1,27 \times 10^{13}$
322	2,40	56,51	7,01	7,03	1542	$1,32 \times 10^{13}$
325	1,75	77,54	3,50	4,63	627	$1,08 \times 10^{13}$
331	2,40	58,09	7,49	6,63	1388	$1,23 \times 10^{13}$
341	2,40	59,81	5,46	6,10	1151	$1,27 \times 10^{13}$
351	2,40	61,37	5,47	5,83	1201	$1,32 \times 10^{13}$
356	1,90	78,23	3,45	4,57	734	$1,29 \times 10^{13}$
356	1,90	78,23	4,07	4,43	977	$1,40 \times 10^{13}$
356	1,90	78,30	5,02	5,17	1108	$1,33 \times 10^{13}$
361	2,40	63,17	5,57	6,60	1268	$1,37 \times 10^{13}$
371	2,40	65,15	5,81	6,43	1580	$1,64 \times 10^{13}$
385	1,90	84,71	4,89	4,50	1385	$1,70 \times 10^{13}$
389	2,00	82,19	5,75	4,87	1349	$1,41 \times 10^{13}$
399	2,02	83,73	5,67	4,57	1403	$1,49 \times 10^{13}$
408	2,07	83,49	5,42	4,53	1420	$1,57 \times 10^{13}$

Fortsetzung Tabelle 3

T (K)	p (Torr)	v_s (m/s)	$[Cl_2]_o \times 10^{-13}$ (Molek./cm^3)	$[H]_o \times 10^{-11}$ (Atome/cm^3)	$\frac{\Delta \ln[H]}{\Delta t}$ (s^{-1})	k(cm^3/mol.s)
418	2,09	84,70	4,46	5,33	1288	$1,74 \times 10^{13}$
438	2,12	88,32	3,93	4,37	1164	$1,78 \times 10^{13}$
458	2,05	94,51	3,72	3,70	1249	$2,02 \times 10^{13}$

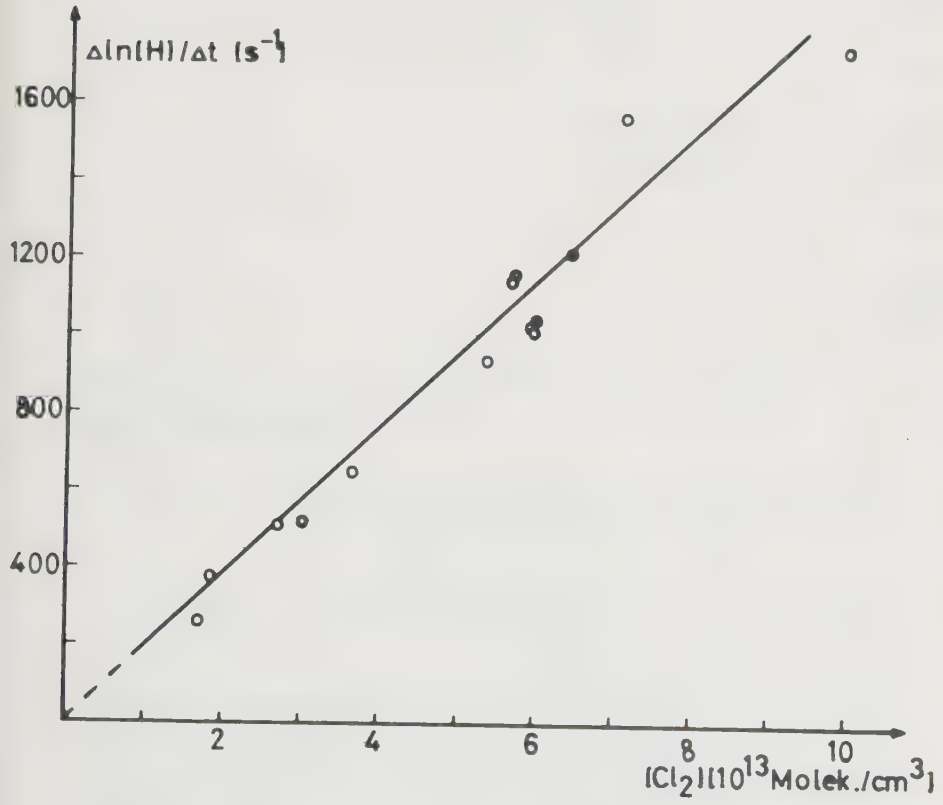

Abb. 11 a Abhängigkeit des zeitlichen logarithmischen H-Atom-Verbrauchs von $[Cl_2]_o$ bei verschiedenen Temperaturen.
T = 298 K, p = 1,84 - 3,62 Torr

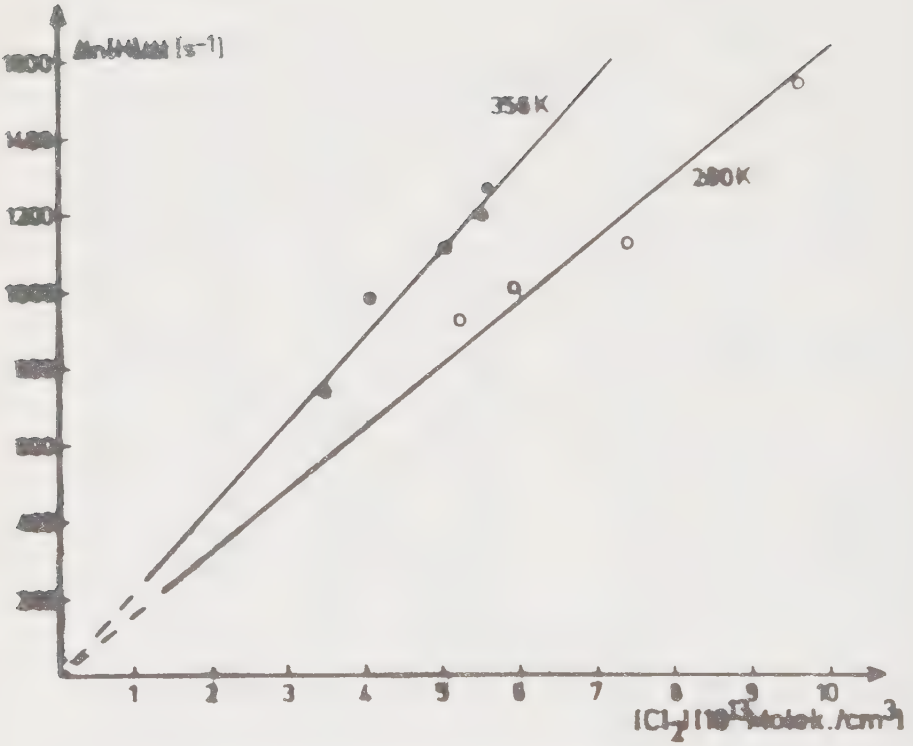

Abb. 11 b Abhängigkeit des zeitlichen logarithmischen H-Atom-Verbrauchs von $[Cl_2]_0$ bei verschiedenen Temperaturen.
T = 280 K, p = 2,5 Torr; T = 356 K, p = 1,9 Torr

Diese Annahme wurde bestätigt durch eine Auftragung von lg [H] gegen die Reaktionszeit t, die immer streng linear verlief. Ein typisches Beispiel ist in Abb. 10 dargestellt.

Verändert man die eingesetzte Cl_2-Menge und trägt den zeitlichen Abfall des Logarithmus der H-Atomkonzentration gegen die Cl_2-Konzentration auf, so erhält man für jede Temperatur eine Gerade, die durch den Nullpunkt geht. Abb. 11 a zeigt diese Auftragung für 298 und Abb. 11 b für 280 und 356 K. Dieses Ergebnis beweist, daß die Reaktion auch nach 1. Ordnung in Cl_2 verläuft.

Man kann also das Geschwindigkeitsgesetz formulieren:

$$-\frac{d[H]}{dt} = k\,[H][Cl_2]$$

und bei konstanter Cl_2-Menge (s.o.)

$$k = -\frac{\Delta \ln[H]}{\Delta t} \cdot \frac{1}{[Cl_2]}$$

In Abb. 12 ist der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten gegen die reziproke absolute Temperatur aufgetragen (Arrheniusdarstellung), und eine Analyse der Werte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergibt folgende Gerade:

$k_1 = (5{,}3 \pm 1{,}3) \times 10^{13} \exp(-3{,}9 \pm 0{,}6\ kJ\ mol^{-1}/RT)\ cm^3/mol.s$

Für Zimmertemperatur ergibt sich daraus eine Geschwindigkeitskonstante

$k_{298} = (1{,}07 \pm 0{,}12) \times 10^{13}\ cm^3/mol.s$ (1)

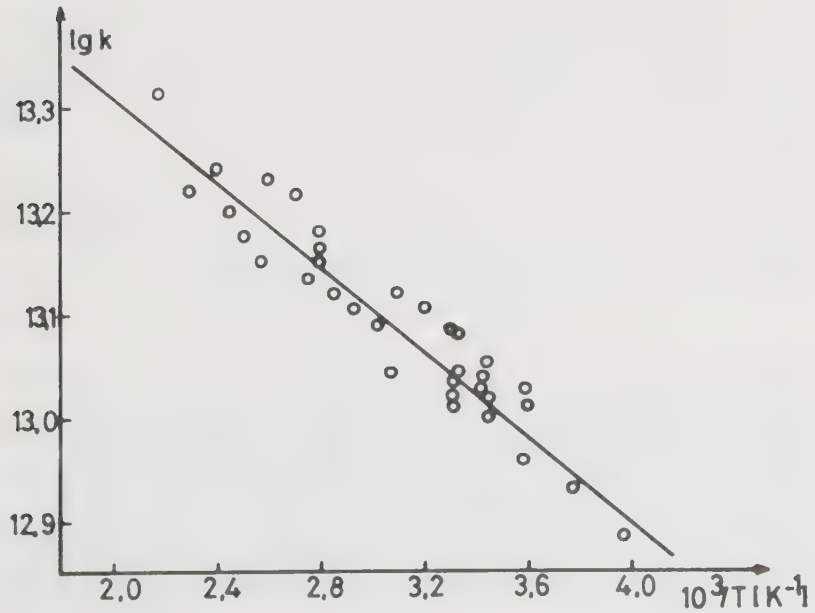

Abb. 12 Arrheniusdarstellung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion $H + Cl_2 \longrightarrow HCl + H$

D i s k u s s i o n:

Die Reaktion von Wasserstoffatomen mit Chlor, $H + Cl_2$, hat wegen ihrer großen Bedeutung für die Kettenfortpflanzung im Chlorknallgassystem bereits zu Beginn dieses Jahrhunderts zu Versuchen der Messung ihrer Reaktionsgeschwindigkeit Anlaß gegeben[147]. Wegen der außerordentlichen Schnelligkeit dieser Reaktion gelang es Bodenstein und Jost erstmals 1941, einen Absolutwert für eine Geschwindigkeitskonstante anzugeben:

$$\lg k_1 = -\frac{2550}{4{,}57\ T} + 13{,}50 + 1/2 \lg T - 0{,}78 \quad [70]$$

Daraus ergibt sich für Zimmertemperatur ein Wert von

$$k_1 = 1{,}41 \times 10^{12}\ cm^3/mol.s \quad ,$$

der um eine Größenordnung unter dem hier bestimmten Wert liegt. Die scheinbare Aktivierungsenergie liegt bei 12,8 kJ/mol.
In einem Übersichtsartikel schätzt Trotman-Dickenson 1955 die Aktivierungsenergie auf $E_A < 2{,}5$ kcal/mol (= 10,5 kJ/mol)[71] aus Arbeiten von Hertel ($E_A > 2{,}1$ kcal/mol)[149], M. Padoa et al. ($E_A > 2{,}9$ kcal/mol)[148], F. Porter et al. ($E_A > 1{,}8$ kcal/mol)[150] sowie Krauskopf und Rollefson ($E_A > 1{,}6$ kcal/mol)[151], die keine Angaben über die Reaktionsgeschwindigkeit machen, ab. Auch Morris und Pease (1935)[152] geben lediglich einen Wert für die scheinbare Aktivierungsenergie (3 kcal/mol) an, ebenso wie W. Seidel et al. 1964 (1,9 kcal/mol)[74].

Die erste Möglichkeit zu einer quantitativen Abschätzung der Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich aus einer Arbeit von Bigeleisen und Mitarbeitern (1959)[72]. Sie vergleichen die Geschwindigkeit der Reaktionen

$$H + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl \qquad (1)$$
$$H + HCl \longrightarrow H_2 + Cl \qquad (2)$$

und erhalten $k_1/k_2 \geq 20$ (T = 298 K). Die Aktivierungsenergie der Reaktion H + HCl wird aus Literaturwerten zu 4,5 kcal/mol, das Verhältnis der Vorfaktoren aus der Arbeit von Morris und Pease[152] als $A_1/A_2 = 10$ angenommen. Daraus wird eine Aktivierungsenergie $E_A < 4$ kcal/mol für $H + Cl_2$ abgeleitet.

Die Informationen über die relative Geschwindigkeitskonstante k_1/k_2 können, kombiniert mit bestehenden Meßergebnissen für k_2, für eine Abschätzung von k_1 benutzt werden.

Clyne und Stedman (1966)[153] geben für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion H + HCl den Wert

$$k_2 = (3{,}5 \pm 1{,}5) \times 10^{11} \sqrt{T} \exp(-2900 \pm 100 \text{ cal mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3/\text{mol.s}$$

an. Daraus ergibt sich $k_{298} = 4{,}5 \times 10^{10}$ cm^3/mol.s, und es folgt für H + Cl_2

$$k_1 \geq 9{,}0 \times 10^{11} \text{ cm}^3/\text{mol.s} \quad (298 \text{ K}) \quad .$$

Wird statt dessen der Wert für k_2 von Westenberg und DeHaas (1968)[154] herangezogen

$$k_2 = 2{,}3 \times 10^{13} \exp(-3500 \text{ cal mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3/\text{mol.s}$$
$$k_{298} = 6{,}2 \times 10^{10} \text{ cm}^3/\text{mol.s} \qquad (2) \ ,$$

so ergibt sich für H + Cl_2 ein Wert

$$k_1 \geq 1{,}2 \times 10^{12} \text{ cm}^3/\text{mol.s} \qquad (298 \text{ K}) \quad .$$

Eine Abschätzung der Geschwindigkeitskonstanten k_1 durch Kondratiev[97] führt zu fast identischen Ergebnissen.

Eine neuere Bestimmung des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten k_1/k_2 stammt von Klein und Wolfsberg (1961)[73]:

$$k_2/k_1 = 0{,}143 \pm 0{,}035 \exp(-1540 \pm 130 \text{ cal mol}^{-1}/RT) \quad .$$

Vergleicht man diese Angabe mit dem Wert für H + HCl von Clyne und Stedman[153], so ergibt sich für H + Cl_2

$$k_1 = 2{,}5 \times 10^{12} \sqrt{T} \exp(-1360 \text{ cal mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3/\text{mol.s}$$
$$k_{298} = 4{,}5 \times 10^{12} \text{ cm}^3/\text{mol.s} \qquad (1) \quad .$$

Im Vergleich mit Westenberg und DeHaas[154] erhält man

$$k_1 = 1{,}6 \times 10^{14} \exp(-1960 \text{ cal mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3/\text{mol.s}$$
$$k_{298} = 6{,}1 \times 10^{12} \text{ cm}^3/\text{mol.s} \qquad (1) \quad .$$

R.S. Davidow et al.[155] veröffentlichten 1966 eine Messung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion H + HCl relativ zu H + Cl_2 und fanden ähnliche Ergebnisse wie Klein und Wolfsberg.

Schieler und Mayer (1966)[156] geben für den Arrhenius-Vorfaktor der Reaktion $H + Cl_2$ einen Wert an von

$$\lg A_1 = 12{,}94 \text{ bzw. } 12{,}64 + 0{,}68 \lg T$$

mit einer Aktivierungsenergie von 2,7 kcal/mol. Daraus ergibt sich bei Zimmertemperatur ein Wert von

$$k_1 = 2{,}3 \times 10^{12} \text{ bzw. } 4{,}6 \times 10^{12} \text{ cm}^3/\text{mol.s} \quad (298 \text{ K}) \ .$$

In einer theoretischen Arbeit über die Anwendung der Phasenraum- oder statistischen Theorie auf Drei-Teilchen-Reaktionen mit Aktivierungsenergie berechneten Lin und Light[157] 1966 für die Geschwindigkeitskonstante k_1 den Wert

$$A_1 = 1{,}25 \times 10^{15} \text{ cm}^3/\text{mol.s}, \ E_A = 2{,}2 \text{ kcal/mol},$$

woraus sich für Zimmertemperatur ergibt

$$k_1 = 3 \times 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol.s} \qquad (298 \text{ K}) \ .$$

Die ersten direkt gemessenen Werte für die Geschwindigkeitskonstante k_1 der Reaktion $H + Cl_2$ wurden 1969/70 von Tal'roze und Mitarbeitern veröffentlicht[75,76]. Sie erhielten

$$k_1 = 3{,}7 \times 10^{14} \exp(-1800 \pm 300 \text{ cal mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3/\text{mol.s}$$
$$k_{298} = 1{,}8 \times 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol.s} \qquad (1) \ .$$

Dieses Ergebnis wurde mit der Methode der "Diffusionswolke" in einem Strömungssystem bei einem Druck von 3 bzw. 5,4 Torr gewonnen. Die Abnahme des im Unterschuß eingesetzten Halogens wurde massenspektrometrisch verfolgt.
Ebenfalls 1970 fanden Niki und Mitarbeiter[77] bei der Untersuchung des Systems "aktiver" Wasserstoff/Chlor in einem Strömungssystem mit nachgeschaltetem Flugzeitmassenspektrometer für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $H + Cl_2$ den Wert

$$k_1 = (2{,}1 \pm 0{,}7) \times 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol.s} \ .$$

In dieser Arbeit wurde ein starker Verbrauch an H_2 festgestellt, der der Reaktion

$$Cl + H_2^{\ddagger}(v = 1) \longrightarrow HCl + H \qquad (3)$$

zugerechnet wurde.

Die soweit zitierten direkten Messungen an der Reaktion $H + Cl_2$ zeigen Ergebnisse, die bis über eine Größenordnung höher liegen als solche, die aus relativen Messungen hergeleitet werden können. Sie unterscheiden sich etwa um einen Faktor 2 von dem Ergebnis dieser Arbeit.

Nachdem die Experimente der vorliegenden Arbeit abgeschlossen waren, erschien eine Arbeit von Bradley und Mitarbeitern[78], die diese Reaktion in einem Strömungssystem mit Nachweis der H-Atome durch ESR und der stabilen Endprodukte durch Massenspektrometrie untersuchten. Sie erhielten für die Geschwindigkeitskonstante k_1 den Wert

$$k_1 = (4{,}6 \pm 1{,}3) \times 10^{13} \exp(-5{,}94 \pm 0{,}84 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3/\text{mol.s} \quad .$$

Der Zimmertemperaturwert $k_{298} = 4{,}2 \times 10^{12}$ cm^3/mol.s unterscheidet sich um etwas mehr als einen Faktor 2 von dem Ergebnis dieser Arbeit ($k_{298} = 1{,}07 \times 10^{13}$ cm^3/mol.s).

Nach Angabe der Autoren spielen Folgereaktionen nur eine untergeordnete Rolle. Ihre Korrekturen für die Stöchiometrie betragen höchstens 30 % bei leichtem H-Atom-Überschuß über Cl_2. Bei dreifachem $[Cl_2]/[H]_0$-Überschuß beträgt die Korrektur nur noch etwa 5 %. Dieses Ergebnis bestätigt, daß die Reaktion von H-Atomen mit schwingungsangeregten HCl-Molekülen um etwa eine Größenordnung langsamer verläuft als die Reaktion $H + Cl_2$.

Die Ursache für die Diskrepanz zwischen dem Ergebnis von Bradley et al. und den hier vorliegenden Ergebnissen ist nicht offensichtlich. Es ist jedoch anzumerken, daß wegen nicht ausreichender Nachweisempfindlichkeit mit der ESR H-Atomkonzentrationen von 10^{12} Atomen/cm^3 nicht wesentlich unterschritten werden konnten, was sich durch die Verfolgung eines nur relativ geringfügigen Verbrauches an H-Atomen und entsprechend niedrige Überschüsse $[Cl_2]_0/[H]_0 < 3$ ausdrückt. Bradley weist ausdrücklich auf sein schlechtes Signal/Rauschverhältnis hin.

Entsprechend der um etwa zwei Größenordnungen höheren Nachweisempfindlichkeit der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Methode wurde der H-Atom-Verbrauch bis zu Konzentrationen $H < 10^{10}$ Atome/cm^3 verfolgt und Reaktandenüberschüsse $[Cl_2]_0/[H]_0$ eingesetzt, die teilweise um 2 Größenordnungen über

denen von Bradley und Mitarbeitern lagen. Das dabei erreichbare Signal/Rauschverhältnis wurde bereits in Abb. 8 (S. 33) dargestellt.

Die Diskrepanzen zu den Ergebnissen der anderen zitierten Autoren kann zum Teil durch die Beteiligung von verschiedenen Folgereaktionen erklärt werden.

Es ist bekannt, daß in der Reaktion $H + Cl_2 \longrightarrow HCl^{\ddagger} + Cl$ schwingungsangeregte $HCl^{\ddagger}$-Moleküle (bis v = 6) entstehen[94], die mit H-Atomen wesentlich schneller reagieren können als HCl im Schwingungsgrundzustand[158]:

$$H + HCl^{\ddagger} \longrightarrow H_2 + Cl \qquad (4) \quad .$$

Obwohl Arnoldi und Wolfrum[159] bei der Untersuchung der Abreaktion von $HCl^{\ddagger}$(v = 1) in Gegenwart von H-Atomen überwiegend Stoßdesaktivierung fanden, konnten sie einen 10 %igen Anteil von reaktiver Desaktivierung nicht ausschließen, d.h., daß $HCl^{\ddagger}$(v = 1) etwa 6 - 10mal schneller mit H-Atomen reagiert ($k_4 = 4 \times 10^{11}$ cm^3/mol.s) als HCl im Schwingungsgrundzustand. Man darf annehmen, daß die Reaktion in höheren Anregungszuständen von HCl noch weiter beschleunigt wird[160].

Die Reaktion ist damit zwar zu langsam, um bei der Messung der Reaktion $H + Cl_2$ bei genügend großen Cl_2-Überschüssen ($[Cl_2]_o/[H]_o > 5$) den H-Atom-Verbrauch um mehr als wenige Prozente zu beeinflussen[78], sie dürfte jedoch eine wesentliche Rolle spielen, wenn man die Reaktion $H + Cl_2$ in Konkurrenz zur Reaktion H + HCl ablaufen läßt. Da diese Konkurrenzreaktion auch als Folgereaktion der anderen abläuft, und zwar mit wesentlich höheren Geschwindigkeiten, wird man für k von H + HCl wahrscheinlich wesentlich größere Geschwindigkeitskonstanten als die aus der Literatur bekannten Werte einsetzen müssen, um korrekte Werte für $H + Cl_2$ zu erhalten. Es ist zu vermuten, daß die niedrigen Werte für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $H + Cl_2$, die sich aus relativen Messungen im Vergleich zu H + HCl ergeben, auf die Beteiligung schwingungsangeregter HCl-Moleküle in den Relativmessungen zurückgeführt werden können.

Als weiterer Folgeschritt der Reaktion $H + Cl_2$ ist die Rekombination von Cl-Atomen zu nennen, die sowohl homogen mit einem Stoßpartner als auch heterogen an der Wand ablaufen kann. Westenberg und DeHaas[154] weisen die Wandrekombination als überwiegenden Reaktionskanal nach.

Tabelle 4: Vergleich der bisher gemessenen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion

$H + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl$

Autor	Methode	Vorfaktor (cm^3/mol.s)	E_A (kJ/mol)	T(K)	k_{298} (cm^3/mol.s)	Zitat
1) Bodenstein, Jost	Chlorknallgasreaktion	$6{,}6 \times 10^{12} \cdot \sqrt{T}$	16,7	288 - 650	$1{,}4 \times 10^{12}$	70)
2) Bigeleisen et al.	relativ zu H + HCl	$3{,}5 \times 10^{12} \sqrt{T}$ $2{,}3 \times 10^{14}$	18,8	298	$\geq 9{,}0 \times 10^{11}$ a) $\geq 1{,}2 \times 10^{12}$ b)	72)
3) Klein, Wolfsberg	relativ zu H + HCl	$2{,}5 \times 10^{12} \sqrt{T}$ $1{,}6 \times 10^{14}$	5,7 8,2	273 - 339	$4{,}5 \times 10^{12}$ a) $6{,}1 \times 10^{12}$ b)	73)
4) Davidow et al.	relativ zu H + HCl	-	8,7 10,1	196 - 296	$5{,}0 \times 10^{12}$ a) $6{,}9 \times 10^{12}$ b)	155)
5) Schieler, Mayer	berechnet	$10^{12{,}64} \times T^{0{,}68}$ $10^{12{,}94} \times T^{0{,}68}$	11,3	-	$2{,}3 \times 10^{12}$ $4{,}6 \times 10^{12}$	156)
6) Lin, Light	berechnet	$1{,}3 \times 10^{15}$	9,2	300 - 1100	$3{,}0 \times 10^{13}$	157)
7) Tal'roze et al.	Strömungssystem Massenspektrometer	$3{,}7 \times 10^{14}$	7,5	294 - 565	$1{,}8 \times 10^{13}$	75,76)
8) Niki et al.	Strömungssystem Massenspektrometer	-	-	298	$2{,}1 \times 10^{13}$	77)
9) Bradley et al.	Strömungssystem/ESR Massenspektrometer	$4{,}6 \times 10^{13}$	5,9	292 - 434	$4{,}2 \times 10^{12}$	78)
10) Diese Arbeit	Strömungssystem Resonanzfluoreszenz	$5{,}3 \times 10^{13}$	3,9	252 - 458	$1{,}1 \times 10^{13}$	-

Erläuterung zu Tabelle 4:

a) mit dem Wert für H + HCl nach Clyne und Stedman[153)]
b) mit dem Wert für H + HCl nach Westenberg und DeHaas[154)]

Das gesamte Reaktionsschema der Reaktion H + Cl_2 läßt sich damit schreiben:

$$H + Cl_2 \longrightarrow HCl^{\ddagger} + Cl \quad (1)$$
$$H + HCl^{\ddagger} \longrightarrow H_2 + Cl \quad (4)$$
$$HCl^{\ddagger} + M \longrightarrow HCl + M \quad (5)$$
$$\text{oder Wand}$$
$$Cl + H_2 \longrightarrow HCl + H \quad (3)$$
$$Cl \xrightarrow{\text{Wand}} 1/2\ Cl_2 \quad (6)$$

Alle bisher bekanntgewordenen Werte für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion H + Cl_2 sind in Tab. 4 zusammengestellt und in Abb. 13 in Arrheniusform aufgetragen.

2. Die Reaktion H + NOCl ⟶ HCl + NO

Die Reaktion zwischen H-Atomen und NOCl wurde im Temperaturbereich von 255 - 461 K und bei Drucken um 2,6 Torr untersucht. Das angewendete Reaktionsverhältnis liegt bei $[NOCl]_o/[H]_o$ = 36 - 136. Der zeitliche Abfall der H-Atomkonzentration erfolgte deshalb pseudo-erster Ordnung. Eine Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung ($\Delta \ln[H]/\Delta t$) gegen die eingesetzte NOCl-Konzentration für Zimmertemperatur zeigt Abb. 14.
Es ergibt sich eine Gerade durch den Koordinatenursprung.
Abb. 15 zeigt die Arrheniusdarstellung der Geschwindigkeitskonstanten k für die Reaktion H + NOCl ⟶ HCl + NO, in die auch die bisher bekannten Werte aufgenommen wurden. Nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergibt sich für k die Beziehung:

$$k_7 = (4{,}2 \pm 1{,}2) \times 10^{13} \exp(-3{,}7 \pm 0{,}6\ kJ\ mol^{-1}/RT)\ cm^3/mol.s$$

und für Zimmertemperatur ein Wert von

$$k_{298} = (9{,}5 \pm 1{,}5) \times 10^{12}\ cm^3/mol.s \quad (7)\ .$$

Die Meßergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

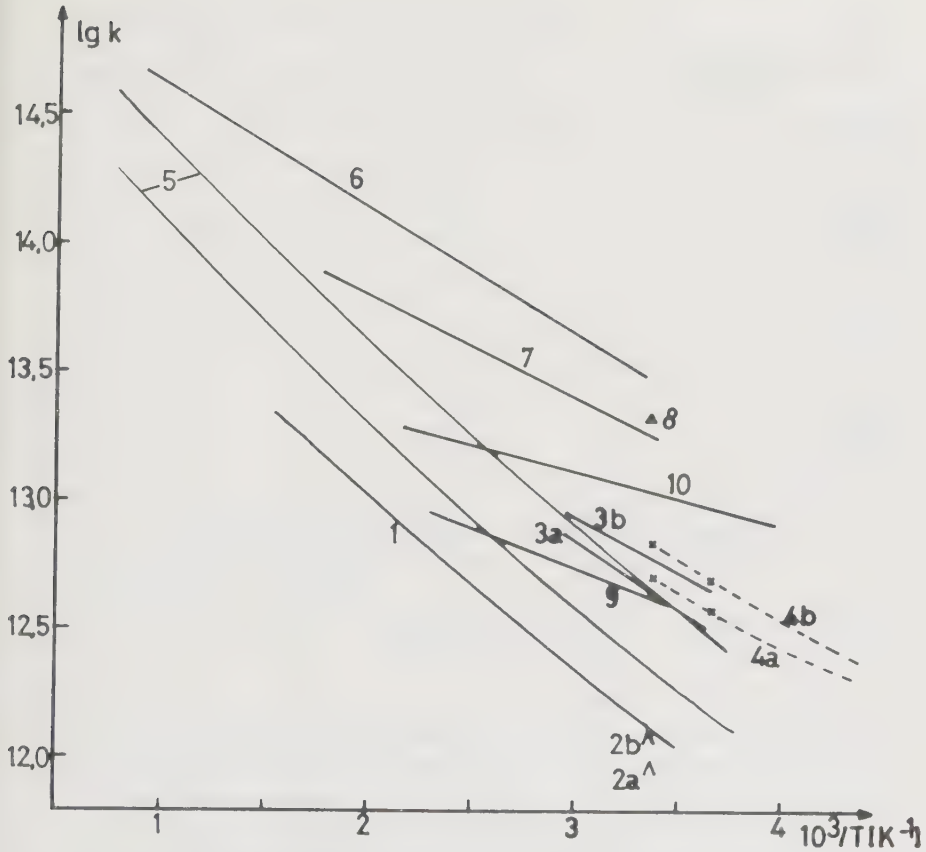

Abb. 13 Arrheniusdarstellung der bisher bekannten Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion H + Cl_2 ---> HCl + Cl

D i s k u s s i o n:

Für die Reaktion von Wasserstoffatomen mit Nitrosylchlorid ist bisher trotz der großen Bedeutung dieser Reaktion als schnelle Titrationsreaktion für H-Atome nur eine Geschwindigkeitsmessung bekanntgeworden[93]. Phillips und Mitarbeiter[93] erhielten 1971 in einem Strömungssystem mit Massenspektrometer bei p = 0,1 Torr eine Geschwindigkeitskonstante von

$$k_7 = 1{,}8 \times 10^{13}\ cm^3/mol.s \qquad (298\ K) \quad .$$

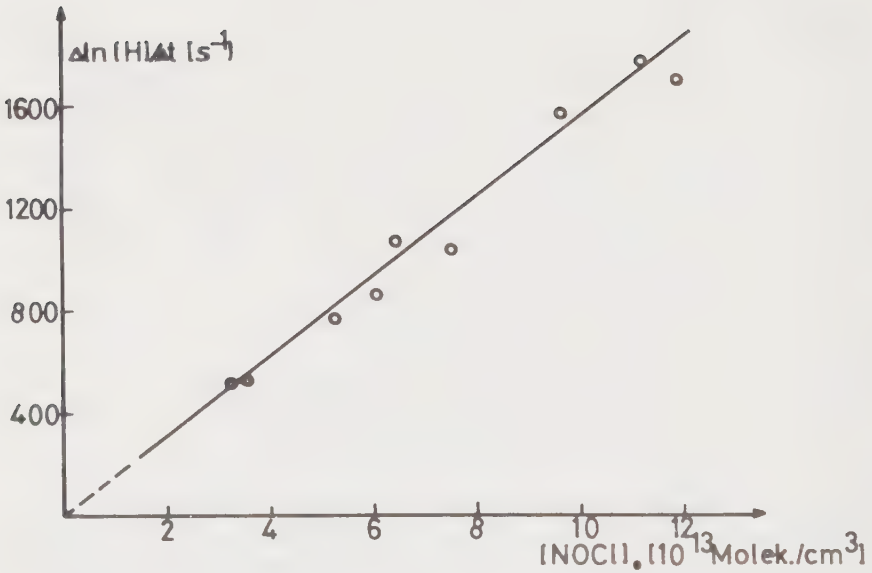

Abb. 14 Abhängigkeit des zeitlichen logarithmischen H-Atom-Verbrauches von $[NOCl]_0$. T = 298 K, p = 2,35 - 2,65 Torr

Das ist etwa das Doppelte des in der vorliegenden Arbeit gefundenen Wertes. Nach Angaben der Autoren konnte der NOCl-Verbrauch mit dem Massenspektrometer nur unzureichend genau verfolgt werden, da das verwendete Massensignal m/e = 49 ($N^{35}Cl$) nur eine Empfindlichkeit von weniger als 2 % gegenüber NO (m/e = 30), das als Produkt der Reaktion auftritt, aufweist.
Bei der Reaktion H + NOCl ----> $HCl^{\ddagger}$ + NO entstehen schwingungsangeregte $HCl^{\ddagger}$-Moleküle (bis v = 9)[161], deren Reaktionsgeschwindigkeit mit H-Atomen

$$H + HCl^{\ddagger} \longrightarrow H_2 + Cl \quad (4)$$

Phillips und Mitarbeiter[93] auf $k_4 = 9 \times 10^{11}$ $cm^3/mol.s$ schätzen. Das ist etwa das Doppelte des Wertes, den Arnoldi und Wolfrum[159] für $HCl^{\ddagger}$ im 1. angeregten Schwindungszustand gefunden hatten.

Tabelle 5: Meßergebnisse der Reaktion H + NOCl

T (K)	p (Torr)	v_s (m/s)	$[NOCl]_o \times 10^{-13}$ (Molek./cm^3)	$[H]_o \times 10^{-11}$ (Atome/cm^3)	$-\frac{\Delta \ln[H]}{\Delta t}$ (s^{-1})	κ (cm^3/mol.s)
255	2,60	40,79	5,95	11,97	826	$8,37 \times 10^{12}$
265	2,60	42,25	5,78	9,87	752	$7,83 \times 10^{12}$
274	2,60	44,29	4,92	9,53	756	$9,26 \times 10^{12}$
296	2,60	46,60	9,67	8,20	1554	$9,68 \times 10^{12}$
296	2,60	46,35	11,20	8,33	1759	$9,46 \times 10^{12}$
297	2,61	46,12	7,50	9,50	1018	$8,39 \times 10^{12}$
297	2,65	47,54	5,35	6,80	766	$8,62 \times 10^{12}$
298	2,52	49,60	3,23	9,07	507	$9,38 \times 10^{12}$
300	2,35	53,31	3,60	8,03	516	$8,62 \times 10^{12}$
300	2,65	47,11	6,48	7,43	1063	$9,87 \times 10^{12}$
300	2,37	52,93	11,80	7,33	1681	$8,54 \times 10^{12}$
312	2,55	51,91	5,40	7,10	871	$9,74 \times 10^{12}$
322	2,50	54,03	5,63	8,10	1026	$1,10 \times 10^{13}$
322	2,60	52,23	6,18	6,57	1094	$1,07 \times 10^{13}$
332	2,55	55,00	9,13	7,00	1697	$1,12 \times 10^{13}$
341	2,60	55,11	5,12	5,83	1073	$1,26 \times 10^{13}$
351	2,52	58,44	5,17	7,47	1068	$1,24 \times 10^{13}$
351	2,55	58,17	6,54	6,67	1313	$1,21 \times 10^{13}$
361	2,65	57,23	6,03	5,40	1186	$1,18 \times 10^{13}$
371	2,60	60,29	5,44	6,37	1173	$1,30 \times 10^{13}$
381	2,55	62,77	4,83	7,10	1043	$1,30 \times 10^{13}$
391	2,60	63,55	5,33	6,03	1236	$1,40 \times 10^{13}$
401	2,70	62,26	7,69	6,30	2136	$1,53 \times 10^{13}$
401	2,70	62,18	5,61	6,20	1203	$1,32 \times 10^{13}$
411	2,80	62,35	4,49	6,07	1062	$1,43 \times 10^{13}$
431	2,70	66,79	3,80	5,27	877	$1,39 \times 10^{13}$
451	2,70	70,22	3,64	6,30	930	$1,54 \times 10^{13}$
461	2,70	71,80	3,46	6,50	950	$1,66 \times 10^{13}$

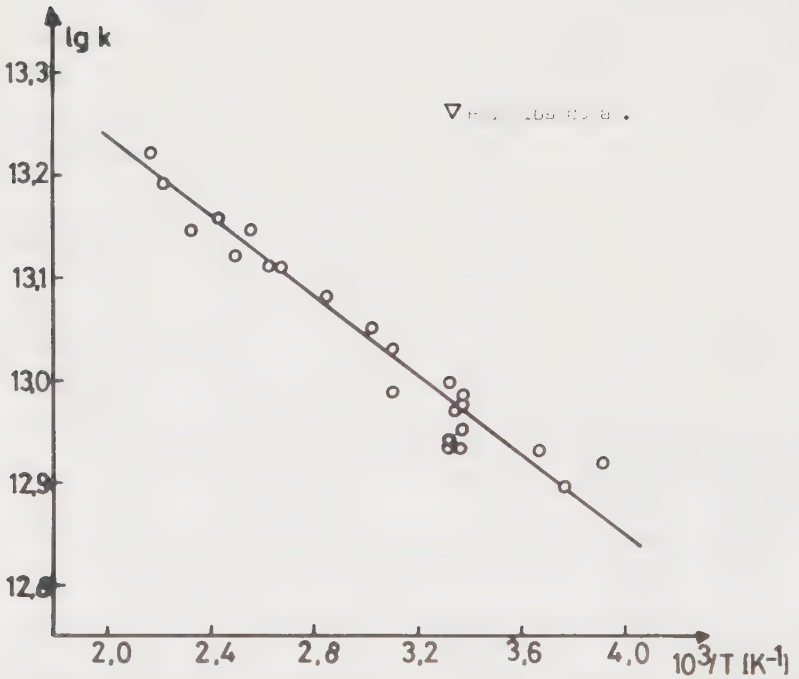

Abb. 15 Arrheniusdarstellung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion H + NOCl ⟶ HCl + NO

Die in dieser Reaktion entstehenden Chloratome können entweder an der Wand rekombinieren

$$Cl \xrightarrow[Wand]{} 1/2\ Cl_2 \qquad (6)$$

oder mit NOCl reagieren: $Cl + NOCl \longrightarrow NO + Cl_2$ (8) .
In beiden Fällen ist die schnelle Folgereaktion

$$H + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl \qquad (1)$$

möglich. Die Reaktionen (8) und (1) eröffnen die Möglichkeit einer Kettenreaktion.

das Ausmaß ihres Ablaufes wird bestimmt durch das Verhältnis $k_2 [HCl^*]/k_1 [NOCl]$, welches bei genügend großen NOCl-Überschüssen vernachlässigbar klein ist (bei $[NOCl]_o/[H]_o = 10$ kleiner als 10^{-2}). Außerdem ist die Desaktivierung von HCl durch NOCl sehr effektiv[161], wodurch die Konzentration angeregter HCl-Moleküle sehr gering gehalten wird.

Bei kleineren Überschüssen ist eine Beschleunigung des Reaktionsablaufes zu erwarten. Phillips und Mitarbeiter[93] machen zwar keine Angabe über das Verhältnis der eingesetzten Reaktandenmengen, so daß eine genaue Abschätzung dieses Einflusses auf das Ergebnis ihrer Arbeit nicht möglich ist, jedoch geben sie an, daß zumindest eine ihrer Meßreihen bei H-Atom-Überschuß durchgeführt wurde.

Wie bereits im Zusammenhang mit der Diskussion der Reaktion $H + Cl_2$ ausgeführt wurde, rekombinieren Cl-Atome sehr schnell in einem heterogenen Prozeß an der Gefäßwand des Reaktanden[154]. Phillips et al.[93] beobachten dieselbe Erscheinung bei einer unbehandelten Gefäßwand, können sie aber durch Beschichtung mit Phosphorsäure unterdrücken. Wird die Cl-Atomkonzentration durch eine effektive Wandrekombination klein gehalten, ergibt sich folgendes Reaktionsschema:

$$H + NOCl \longrightarrow HCl^* + NO \qquad (7)$$

$$H + HCl^* \longrightarrow H_2 + Cl \qquad (4)$$

$$Cl \xrightarrow[\text{Wand}]{} 1/2\ Cl_2 \qquad (6)$$

$$H + Cl_2 \longrightarrow HCl^* + Cl \qquad (1)$$

Für diesen Fall beobachten Phillips und Mitarbeiter[93] ein Ansteigen der Stöchiometrie $\Delta[H]/\Delta[NOCl]$ auf Werte bis zu 2,3, je nach Zustand und Alter der Wandbeschichtung. Dieses Ergebnis ist für die Verwendung dieser Reaktion als Titrationsreaktion für H-Atome von Bedeutung, die nur dann zuverlässige Werte für $[H]$ ergibt, wenn der Stöchiometriefaktor genau bekannt ist. Wie wir gesehen haben, ist das bei einer unbehandelten Wand nicht der Fall. Möglicherweise ist das der Grund für die nicht zufriedenstellenden Ergebnisse der H-Atom-Titration mit NOCl in dieser Arbeit.

3. Die Reaktion $H + NO_2 \longrightarrow NO + OH$

Die Reaktion zwischen H-Atomen und NO_2 wurde im Temperaturbereich von 243 - 461 K bei einem Druck um 2,6 Torr untersucht. Das eingesetzte $[NO_2]_o/[H]_o$-Verhältnis variierte von 2,5 - 18. Typischer Wert war $[NO_2]_o/[H]_o = 10$.

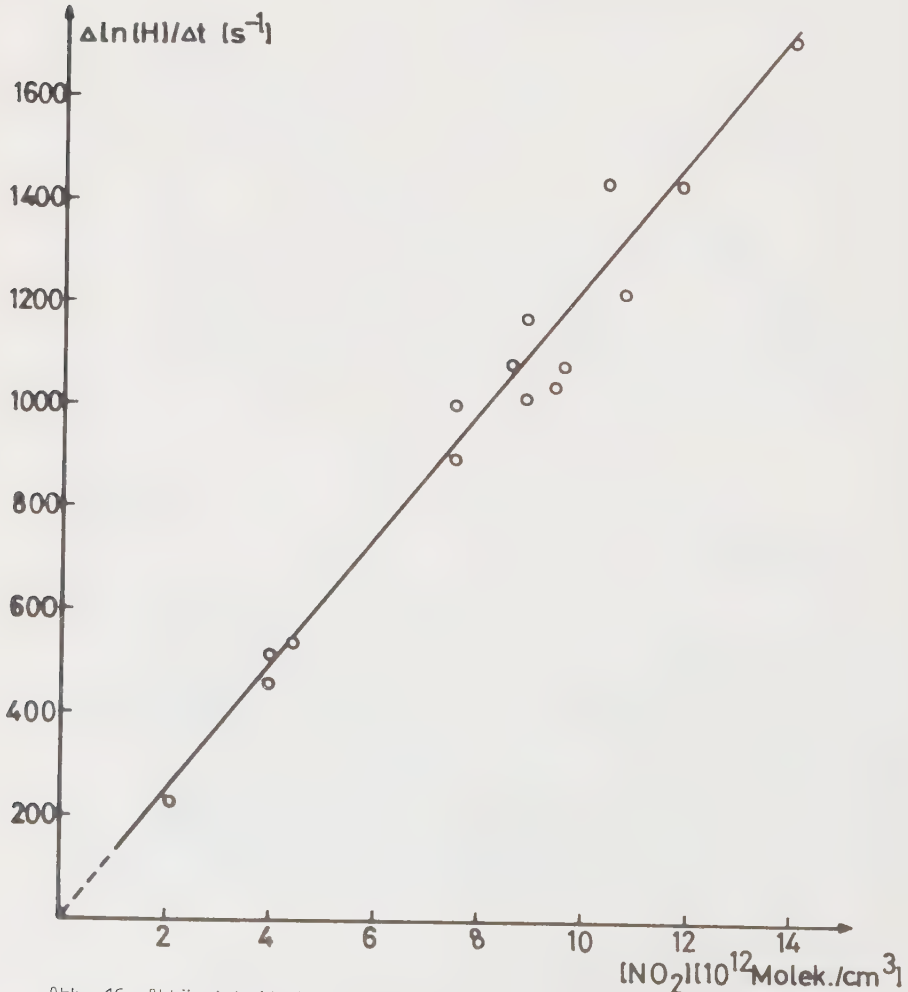

Abb. 16 Abhängigkeit des zeitlichen logarithmischen H-Atom-Verbrauches von $[NO_2]_o$. T = 298 K, p = 2,6 Torr

Auch bei der Reaktion H + NO_2 war der logarithmische Abfall der H-Atomkonzentration mit der Reaktionszeit streng linear, was auf einen H-Atom-Verbrauch 1. Ordnung hinweist. Abb. 16 zeigt den zeitlichen logarithmischen H-Atom-Verbrauch $\Delta \ln[H]/\Delta t$ als Funktion der eingesetzten NO_2-Konzentration. Es ergibt sich eine Gerade durch den Koordinatenursprung, so daß man für die Geschwindigkeitskonstante k schreiben kann:

$$k = \frac{\Delta \ln[H]}{\Delta t} \cdot \frac{1}{[NO_2]} \quad .$$

Als Mechanismus für die Reaktion wurde folgendes Schema von Phillips und Schiff[69] vorgeschlagen und bisher allgemein als richtig angesehen:

$$H + NO_2 \longrightarrow NO + OH \qquad (9)$$
$$OH + OH \longrightarrow H_2O + O \qquad (10)$$
$$O + OH \longrightarrow O_2 + H \qquad (11)$$
$$O + NO_2 \longrightarrow O_2 + NO \qquad (12)$$

mit dem Brutto-Umsatz

$$2\,H + 3\,NO_2 \longrightarrow 3\,NO + H_2O + O_2 \quad .$$

Dieser Mechanismus wurde allerdings 1974 von Mulcahy et al.[162] angezweifelt, die einen Stöchiometriefaktor $\Delta[NO_2]/\Delta[H]$ zwischen 1,1 und 1,5 fanden, je nach der Oberflächenaktivität der Wand des Reaktors. Mulcahy et al. erklären diesen Effekt durch verschiedene Oberflächenreaktionen von OH-Radikalen.

Beschränkt man sich jedoch auf die hier angegebenen Reaktionen, so ist bei vergleichbaren eingesetzten Mengen von H-Atomen und NO_2 ein Stöchiometriefaktor

$$n = \frac{\Delta[NO_2]}{\Delta[H]} = 1{,}5$$

zu berücksichtigen, der auch von Phillips und Schiff[69] gefunden wurde. Um diesen Faktor wird bei kleinen $[NO_2]_o/[H]_o$-Verhältnissen die Geschwindigkeitskonstante kleiner gemessen als es dem 1. Reaktionsschritt entspricht. Daß dieser Stöchiometriefaktor bei den in der vorliegenden Arbeit gegebenen Überschüssen $[NO_2]_o/[H]_o = 10$ nicht berücksichtigt zu werden braucht, ergibt sich aus folgender Überlegung:
Da nicht mehr OH-Radikale gebildet werden können als H-Atome eingesetzt werden, ist immer $[OH] \leq 10^{12}$ Radikale/cm^3. Die Annahme einer quasistationären

Tabelle 6: Meßergebnisse der Reaktion H + NO_2

T (K)	p (Torr)	v_s (m/s)	$[NO_2]_o \times 10^{-12}$ (Molek./cm^3)	$[H]_o \times 10^{-11}$ (Atome/cm^3)	$\frac{\Delta \ln [H]}{\Delta t}$ (s^{-1})	k(cm^3/mol.s)
243	2,66	39,12	10,24	12,43	869	5,11 x 10^{13}
244	2,59	40,32	8,12	9,68	789	5,85 x 10^{13}
245	2,60	40,51	12,80	10,30	1068	5,04 x 10^{13}
254	2,63	41,29	10,99	11,07	917	5,02 x 10^{13}
259	2,67	41,53	9,64	11,19	1060	5,70 x 10^{13}
270	2,66	43,47	9,15	10,46	923	6,07 x 10^{13}
273	2,65	44,05	15,60	10,83	1658	6,40 x 10^{13}
279	2,65	45,07	8,78	10,09	1003	6,88 x 10^{13}
293	2,68	47,29	7,56	9,47	997	7,94 x 10^{13}
293	2,68	47,28	7,54	8,80	893	7,13 x 10^{13}
293	2,61	48,84	10,38	9,64	1214	7,04 x 10^{13}
294	2,63	48,41	9,47	8,77	1031	6,55 x 10^{13}
294	2,64	48,16	9,59	9,71	1070	6,72 x 10^{13}
295	2,64	47,77	4,43	10,20	530	7,21 x 10^{13}
296	2,61	48,19	2,11	8,68	223	6,37 x 10^{13}
298	2,60	48,60	10,23	8,06	1433	8,43 x 10^{13}
298	2,60	48,19	11,88	7,79	1425	7,20 x 10^{13}
298	2,60	48,04	15,11	8,37	1725	6,87 x 10^{13}
299	2,64	47,46	8,67	8,29	1076	7,48 x 10^{13}
300	2,57	48,69	8,92	7,27	1160	7,83 x 10^{13}
300	2,57	48,69	8,92	7,27	1009	6,81 x 10^{13}
300	2,50	50,01	3,97	6,93	451	7,47 x 10^{13}
300	2,50	50,01	3,97	6,93	507	7,69 x 10^{13}
312	2,66	50,64	7,28	8,24	1084	8,97 x 10^{13}
326	2,54	55,73	10,19	7,73	1326	7,84 x 10^{13}
332	2,64	53,98	9,83	8,73	1374	8,42 x 10^{13}
351	2,66	57,11	6,63	7,52	1184	1,08 x 10^{14}
371	2,55	62,93	9,55	6,60	1949	1,24 x 10^{14}
391	2,73	61,78	6,13	7,58	1159	1,14 x 10^{14}
401	2,66	64,85	8,34	6,77	1381	9,97 x 10^{13}
421	2,59	70,28	8,54	5,88	2023	1,42 x 10^{14}
431	2,78	66,91	5,65	7,69	1441	1,53 x 10^{14}
461	2,68	76,24	7,72	5,45	1808	1,41 x 10^{14}

O-Atomkonzentration führt zu

$$[O] = \frac{k_{10}[OH]^2}{k_{11}[OH] + k_{12}[NO_2]}$$

Nimmt man für $k_{10} = 1{,}7 \times 10^{-12}$ cm^3/Molekül.s [163]
$k_{11} = 3{,}3 \times 10^{-11}$ cm^3/Molekül.s [164,165]
$k_{12} = 9{,}5 \times 10^{-12}$ cm^3/Molekül.s [43,116,166]

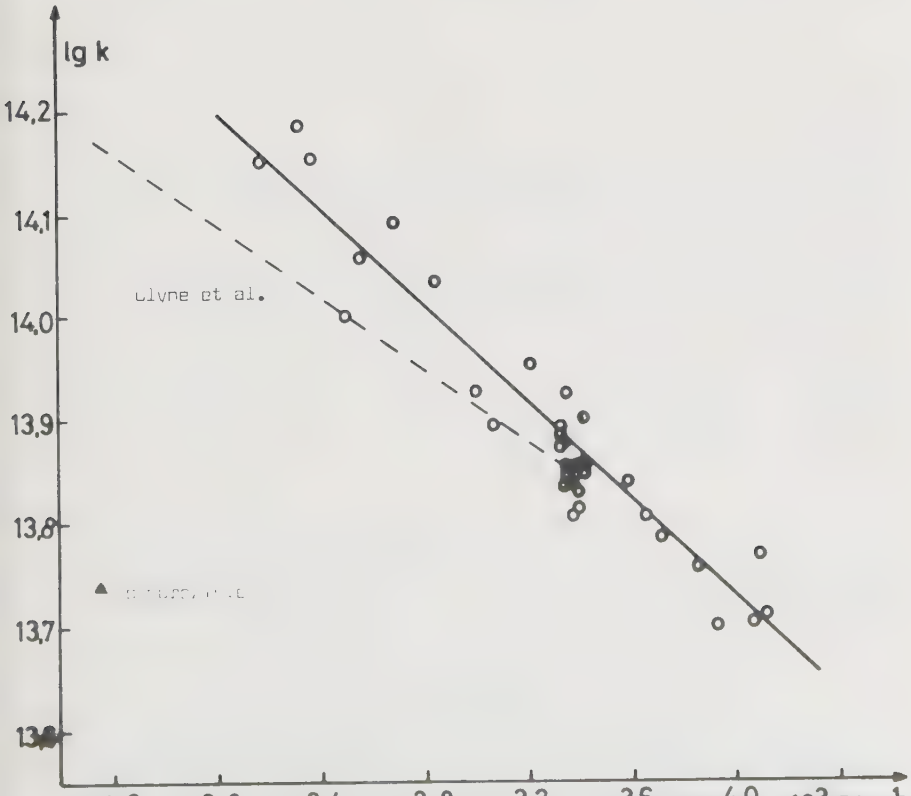

Abb. 17 Arrheniusdarstellung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion
$H + NO_2 \longrightarrow OH + NO$

an, so ergibt sich

$$[O]_{qs} \leq 1{,}3 \times 10^{10} \text{ Atome/cm}^3 \quad .$$

Hiermit kann man die "Formelumsätze" der einzelnen Reaktionen berechnen und vergleichen: ($[H] = 10^{12}$ Atome/cm^3, $[NO_2] = 10^{13}$ Molek./cm^3 $k_9 = 1{,}2 \times 10^{-10}$ cm^3/Molek.s)

$H + NO_2 \longrightarrow OH + NO$	(9)	k_9	$[H][NO_2]$	$= 1{,}2 \times 10^{15}$ Molek./cm^3.s
$OH + OH \longrightarrow H_2O + O$	(10)	k_{10}	$[OH]^2$	$\leq 1{,}7 \times 10^{12}$ Molek./cm^3.s
$O + OH \longrightarrow O_2 + H$	(11)	k_{11}	$[O][OH]$	$\leq 4{,}3 \times 10^{11}$ Molek./cm^3.s
$O + NO_2 \longrightarrow O_2 + NO$	(12)	k_{12}	$[O][NO_2]$	$\leq 1{,}2 \times 10^{12}$ Molek./cm^3.s

Wie man sieht, liegen die Formelumsätze der Folgereaktionen um mehrere Größenordnungen unter dem des Einleitungsschrittes und sind daher zu vernachlässigen.
Der Stöchiometriefaktor ist daher bei den vorliegenden Messungen gleich 1, und die erhaltenen Meßergebnisse geben unmittelbar die Geschwindigkeitskonstante des Einleitungsschrittes k_9 an.
Die Arrheniusdarstellung der Meßergebnisse (Abb. 17) ergibt nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate den Ausdruck

$$k_9 = (4{,}8 \pm 1{,}8) \times 10^{14} \exp(-4{,}6 \pm 0{,}7 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3/\text{mol.s}$$

und daraus

$$k_{298} = (7{,}5 \pm 1{,}5) \times 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol.s} \quad .$$

D i s k u s s i o n:
Ashmore und Tyler[167] bestimmten 1962 das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen

$$H + NO_2 \longrightarrow NO + OH \qquad (9)$$
$$H + O_2 + M \longrightarrow HO_2 + M \qquad (13)$$

in der durch NO_2 initiierten Knallgasreaktion. Wird aus diesen Ergebnissen mit Hilfe der Geschwindigkeitskonstanten für $H + O_2 + M$ (Kondratiev[97]) die Geschwindigkeitskonstante für $H + NO_2$ berechnet, so ergibt sich bei 633 K

$$k_{633} = 5{,}5 \times 10^{13}\ cm^3/mol.s \qquad (9) \quad .$$

Dieser Wert ist um den Faktor 4 kleiner, als er sich aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit ergibt, jedoch ist das System von Ashmore und Tyler kinetisch sehr unübersichtlich (bei der Meßtemperatur müssen auch einige Molekül-Molekülreaktionen berücksichtigt werden), so daß der angegebene Wert nicht sehr zuverlässig erscheint.
Eine direkte Messung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion gelang 1962 Phillips und Schiff[69] in einem Strömungssystem mit angeschlossenem Massenspektrometer. Sie erhielten

$$k_1 = (2{,}9 \pm 0{,}3) \times 10^{13}\ cm^3/mol.s \qquad (T = 298\ K) \quad .$$

Dieser Wert wurde bis in die jüngste Zeit allgemein anerkannt und bei der Diskussion kinetischer Daten verwendet. Jedoch erfolgte die kinetische Auswertung der Meßergebnisse nach einem Zeitgesetz zweiter Ordnung, so daß die Ausgangskonzentration aller Reaktanden, also auch [H], genau bekannt sein muß. Wegen dieses Unsicherheitsfaktors wird der eigenen um einen Faktor von mehr als 2 größeren Geschwindigkeitskonstanten der Vorzug gegeben, da alle Messungen nach pseudo-erster Ordnung ausgewertet werden konnten.

Clyne und Mitarbeiter veröffentlichten 1974 einen Wert für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion H + NO_2 bei Zimmertemperatur, den sie in einem Strömungssystem mit Lyman-α-Absorptionsspektroskopie gewannen:

$$k_{298} = (6{,}6 \pm 1{,}2) \times 10^{13}\ cm^3/mol.s^{95)} \qquad (9)$$

und bestimmten 1975 die Aktivierungsenergie[96], so daß sich folgender Arrheniusausdruck ergibt:

$$k_9 = (2{,}8 \pm 0{,}7) \times 10^{14} \exp(-412 \pm 115/T)\ cm^3/mol.s \quad .$$

Daraus errechnet sich für 298 K eine Geschwindigkeitskonstante von

$$k_{298} = 7{,}1 \times 10^{13}\ cm^3/mol.s \qquad (9)$$

in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit. Die Aktivierungsenergie von 3,4 ± 1,0 kJ/mol liegt nur geringfügig unter dem hier gefundenen Wert.
Diese gute Übereinstimmung zwischen beiden Arbeiten, die in Systemen mit

hoher Nachweisempfindlichkeit der H-Atome erzielt wurde, gibt Anlaß, den Wert

$$k_{298} = (7 \pm 1{,}5) \times 10^{13}\ cm^3/mol.s \qquad (9)$$

als zuverlässig anzusehen.

VI. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Versuchsanordnung zur Messung der Geschwindigkeitskonstanten schneller H-Atomreaktionen durch Lyman-α-Resonanzfluoreszenz beschrieben.

Der Bereich einer linearen Beziehung zwischen dem Fluoreszenzsignal und der H-Atomkonzentration wurde experimentell untersucht und die absolute H-Atomkonzentration bestimmt.

Die extrapolierte Nachweisempfindlichkeit wurde zu 5×10^9 Atome/cm^3 gemessen.

Die mittleren H-Atomkonzentrationen während der kinetischen Messungen lagen bei $5 \times 10^{10} - 10^{11}$ Atomen/cm^3, so daß die Verwendung großer Reaktandenüberschüsse $[R]_o/[H]_o$ (bis 150fach) möglich wurde.

Die Zuverlässigkeit der Versuchsanordnung wurde an zwei Testreaktionen ($H + C_2H_4$, $H + C_3H_6$) überprüft.

Es wurden die Geschwindigkeitskonstanten von drei schnellen H-Atomreaktionen, die als Titrationsreaktionen für H-Atome von Bedeutung sind, im Temperaturbereich von 243 - 461 K gemessen:

1. $H + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl$

$k_1 = (5{,}3 \pm 1{,}3) \times 10^{13} \exp(-3{,}9 \pm 0{,}6 \text{ kJ mol}^{-1}/RT)$ cm^3/mol.s

$k_{298} = (1{,}07 \pm 0{,}12) \times 10^{13}$ cm^3/mol.s

2. $H + NOCl \longrightarrow HCl + NO$

$k_7 = (4{,}2 \pm 1{,}2) \times 10^{13} \exp(-3{,}7 \pm 0{,}6 \text{ kJ mol}^{-1}/RT)$ cm^3/mol.s

$k_{298} = (9{,}5 \pm 1{,}5) \times 10^{12}$ cm^3/mol.s

3. $H + NO_2 \longrightarrow OH + NO$

$k_9 = (4{,}8 \pm 1{,}3) \times 10^{14} \exp(-4{,}6 \pm 0{,}7 \text{ kJ mol}^{-1}/RT)$ cm^3/mol.s

$k_{298} = (7{,}5 \pm 1{,}5) \times 10^{13}$ cm^3/mol.s

Dabei wurde für die Reaktionen $H + NOCl$ und $H + NO_2$ erstmals eine Aktivierungsenergie bestimmt.

Mögliche Folgereaktionen wurden diskutiert, und es wurde begründet, warum die angegebenen Werte für k mit der Geschwindigkeitskonstanten des ersten Reaktionsschrittes identisch sind. Die Meßergebnisse wurden mit den Werten anderer Autoren verglichen und diskutiert.

VII. LITERATURVERZEICHNIS

1)	H. Niki, E.E. Daby, B. Weinstock	XII. Intern. Symp. on Comb. (1968) 277
2)	J.T. Herron, R.D. Penzhorn	J. Phys. Chem. 73 (1969) 191
3)	J.R. Kanoffsky, D. Gutman	Chem. Phys. Lett. 15 (1972) 236
4)	F.J. Pruss jr., I.R. Slagle, D. Gutman	J. Phys. Chem. 78 (1974) 663
5)	J.R. McNesby, M.D. Scheer, R. Klein	J. Chem. Phys. 32 (1960) 1814
6)	A.A. Westenberg, N. DeHaas	J. Chem. Phys. 47 (1967) 1393
7)	D.N. Mitchell, D.J. LeRoy	J. Chem. Phys. 58 (1973) 3449
8)	K.H. Hoyermann, H.Gg. Wagner, J. Wolfrum	Ber. Bunsenges, Phys. Chem. 71 (1967) 599
9)	A.A. Westenberg, N. DeHaas	J. Chem. Phys. 47 (1967) 490, 4241
10)	A.A. Westenberg, N. DeHaas	J. Chem. Phys. 50 (1969) 2512
11)	G. Hancock, W. Lange, M. Lenzi, K.H. Welge	Chem. Phys. Lett. 33 (1975) 168
12)	D.E. Hoare, G.B. Peacock	Proc. Roy. Soc. A 291 (1966) 85
13)	C.P. Fenimore, G.W. Jones	J. Phys. Chem. 65 (1961) 1532
14)	H. Niki, E. Daby, B. Weinstock	J. Chem. Phys. 48 (1968) 5729 XII. Intern. Symp. on Comb. (1968) 47
15)	E.D. Morris jr., H. Niki	Int. J. Chem. Kin. 5 (1973) 47
16)	N. Washida, K.D. Bayes	Chem. Phys. Lett. 23 (1973) 373
17)	I.R. Slagle, F.J. Pruss jr., D. Gutman	Int. J. Chem. Kin. 6 (1974) 111
18)	M. Gehring, K. Hoyermann, H. Schacke, J. Wolfrum	XIV. Int. Symp. on Comb. (1972)
19)	F.W. Willets	Progr. React. Kin. 6 (1971) 51
20)	W.P. Bishop, L.M. Dorfman	J. Chem. Phys. 52 (1970) 3210
21)	T. Hikida, J.A. Eyre, L.M. Dorfman	J. Chem. Phys. 54 (1971) 3422
22)	R.J. Donovan, D. Husain, L.J. Kirsch	Trans. Faraday Soc. 66 (1970) 2551
23)	D. Husain, L.J. Kirsch	Trans. Faraday Soc. 67 (1971) 2025
24)	C. Morley, I.W.M. Smith	JCS Faraday II 68 (1972) 1016
25)	P.P. Bemand, M.A.A. Clyne	Chem. Phys. Lett. 21 (1973) 555
26)	I.W.M. Smith, R. Zellner	JCS Faraday II 70 (1974) 1045
27)	R. Zellner, I.W.M. Smith	Chem. Phys. Lett. 26 (1974) 72
28)	W. Braun, M. Lenzi	Discuss. Faraday Soc. 44 (1967) 252
29)	D.D. Davis, W. Braun, A.M. Bass	Intern. J. Chem. Kin. 2 (1970) 101
30)	M.J. Kurylo, N.C. Petersen, W. Braun	J. Chem. Phys. 53 (1970) 2776

31) M.J. Kurylo, N.C. Petersen, W. Braun — J. Chem. Phys. 54 (1971) 943, 4662

32) R.E. Huie, J.T. Herron, D.D. Davis — J. Phys. Chem. 75 (1971) 3902

33) R.E. Huie, J.T. Herron, D.D. Davis — J. Phys. Chem. 76 (1972) 2653, 3311

34) M.J. Kurylo — J. Phys. Chem. 76 (1972) 3518

35) D.D. Davis, R.E. Huie, J.T. Herron, M.J. Kurylo, W. Braun — J. Chem. Phys. 56 (1972) 4868

36) B.A. Ridley, J.A. Davenport, L.J. Stief, K.H. Welge — J. Chem. Phys. 57 (1972) 520

37) F. Stuhl, H. Niki — J. Chem. Phys. 57 (1972) 3671, 3677

38) M.J. Kurylo — Chem. Phys. Lett. 14 (1972) 117

39) D.D. Davis, R.B. Klemm, M. Pilling — Int. J. Chem. Kin. 4 (1972) 367

40) D.D. Davis, R.B. Klemm, W. Braun, M. Pilling — Int. J. Chem. Kin. 4 (1972) 383

41) R.B. Klemm, D.D. Davis — Int. J. Chem. Kin. 5 (1973) 149, 375

42) D.D. Davis, R.B. Klemm — Int. J. Chem. Kin. 5 (1973) 841

43) D.D. Davis, J.T. Herron, R.E. Huie — J. Chem. Phys. 58 (1973) 530

44) M.J. Kurylo, R.E. Huie — J. Chem. Phys. 58 (1973) 1258

45) F. Stuhl — J. Chem. Phys. 59 (1973) 635

46) F. Stuhl — Z. Naturforsch. 28 a (1973) 1383

47) F. Stuhl — Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 77 (1973) 674

48) D.D. Davis, W. Wong, J. Lephard — Chem. Phys. Lett. 22 (1973) 273

49) M.J. Kurylo — Chem. Phys. Lett. 23 (1973) 467

50) D.D. Davis, R.E. Huie, J.T. Herron — J. Chem. Phys. 59 (1973) 628

51) W. Wong, D.D. Davis — Int. J. Chem. Kin. 6 (1974) 401

52) R.B. Klemm, D.D. Davis — J. Phys. Chem. 78 (1974) 1137

53) F. Stuhl — Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 78 (1974) 230

54) D.D. Davis, W. Wong, R. Schiff — J. Phys. Chem. 78 (1974) 463

55) D.D. Davis, S. Fischer, R. Schiff — J. Chem. Phys. 61 (1974) 2213

56) R.B. Klemm, L.J. Stief — J. Chem. Phys. 61 (1974) 4900

57) D.D. Davis, W. Bollinger, S. Fischer — J. Phys. Chem. 79 (1975) 293

58) R. Atkinson, D.A. Hansen, J.N. Pitts jr. — J. Chem. Phys. 62 (1975) 3284

59) L.J. Stief, W.A. Payne, R.B. Klemm — J. Chem. Phys. 62 (1975) 4000

60) R. Atkinson, D.A. Hansen, J.N. Pitts jr. — J. Chem. Phys. 63 (1975) 1703

61) D.D. Davis, S. Fischer, R. Schiff, R.T. Watson, W. Bollinger — J. Chem. Phys. 63 (1975) 1707

62) F.C. Fehsenfeld, K.H. Evenson, H.P. Broida — Rev. Sci. Instr. 36 (1967) 294

63) J. Wolfrum — Dissertation, Göttingen 1968

64) G.B. Kistiakowski, G.B. Volpi — J. Chem. Phys. 27 (1957) 1141

65) G.B. Kistiakowski, G.B. Volpi — J. Chem. Phys. 28 (1958) 665

66) M.A.A. Clyne, B.A. Thrush — Nature 189 (1961) 56

67) L.F. Phillips, H.J. Schiff — J. Chem. Phys. 36 (1962) 1509

68) W. Felder, R.A. Young — J. Chem. Phys. 57 (1972) 572

69) L.F. Phillips, H.J. Schiff — J. Chem. Phys. 37 (1962) 1233

70) M. Bodenstein, W. Jost — Hdb. d. Katalyse, Vol. 1 (1941) 301 (ed. G.M. Schwab, Springer Verlag Vienna)

71) A.F. Trotman-Dickenson — Gas Kinetics (Butterworths, London 1955), p. 184

72) J. Bigeleisen, F.S. Klein, R.E. Weston jr., M. Wolfsberg — J. Chem. Phys. 30 (1959) 1340

73) F.S. Klein, M. Wolfsberg — J. Chem. Phys. 34 (1961) 1494

74) W. Seidel, H. Martin, H. Rehling, F.G. Mietzner — Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 68 (1964) 504

75) R.G. Albright, A.F. Dodonov, G.K. Lavrovskaya, I.I. Morosov, V.L. Tal'roze — J. Chem. Phys. 50 (1969) 3632

76) A.F. Dodonov, G.K. Lavrovskaya, I.I. Morosov, R.T. Ulbright, V.L. Tal'roze, A.K. Lyobimova — Kin. Katal. 11 (1970) 677

77) D.H. Stedman, D. Steffenson, H. Niki — Chem. Phys. Lett. 7 (1970) 173

78) P.F. Ambidge, J.N. Bradley, D.A. Whytock — JCS Faraday I, im Druck

79) M.A.A. Clyne, J.A. Coxon — Proc. Roy. Soc. A 303 (1968) 207

80) D. R. Safrani, W. Jaster — J. Phys. Chem. 72 (1968) 3305, 3318

81) D. Kley, N. Washida, K.H. Becker, W. Groth — Z. Phys. Chem. N.F. 82 (1972) 109

82) D. Kley, N. Washida, K.H. Becker, W. Groth — Chem. Phys. Lett. 15 (1972) 45

83) A.A. Westenberg — Progr. React. Kin. 7 (1973) 23

84)	H.Gg. Wagner, J. Wolfrum	Angew. Chem. 83 (1971) 561
85)	C.J. Howard, K.M. Evenson	J. Phys. Chem. 61 (1974) 1943
86)	J.V. Michael, R.E. Weston jr.	J. Chem. Phys. 45 (1966) 3632
87)	J.R. Barker, J.V. Michael	J. Opt. Soc. Am. 58 (1968) 1615
88)	M.A.A. Clyne, H.W. Cruse	Trans. Faraday Soc. 66 (1970) 2214,2217
89)	M.A.A. Clyne, H.W. Cruse	Trans. Faraday Soc. 67 (1971) 2869
90)	M.A.A. Clyne, H.W. Cruse, R.T. Watson	JCS Faraday II 68 (1972) 153
91)	P.P. Bemand, M.A.A. Clyne	Chem. Phys. Lett. 21 (1973) 555
92)	W. Braun, C. Carlone, T. Carrington, G.van Volkenburgh, R.A. Young	J. Chem. Phys. 53 (1970) 4244
93)	M.R. Dunn, M.M. Sutton, C.G. Freeman, M.J. McEvan, L.F. Phillips	J. Chem. Phys. 75 (1971) 722
94)	K.G. Anlauf, P.J. Kunz, D.H. Maylotte, F.D. Pacey, J.C. Polanyi	Discuss. Faraday Soc. 44 (1967) 183
95)	P.P. Bemand, M.A.A. Clyne, P.B. Monkhouse, R.T. Watson	vorgetragen anläßlich des "CODATA-Symposions über kinetische Daten der unteren und oberen Atmosphäre" Warrenton 1974
96)	P.B. Monkhouse, M.A.A. Clyne	IV. Int. Conference on Gas Kinetics, Edinburgh, Aug. 1975
97)	V.N. Kondratiev	Handbook of Kinetic Constants of Gaseous Reactions
98)	J. Wolfrum	Physical Chemistry - an Advanced Treatise, Vol. VI B, Academic Press, New York/London, p. 639 f.
99)	K. Hoyermann, H.Gg. Wagner, J. Wolfrum	Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 71 (1967) 603
100)	W. Hack	Dissertation Göttingen 1973
101)	R. Zellner	Dissertation Göttingen 1971
102)	M.A.A. Clyne, B.A. Thrush	Proc. Roy. Soc. A 275 (1963) 544
103)	F. Kaufmann	Progr. React. Kin. 1 (1961) 1
104)	J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird	Molecular Theory of Gases and Liquids (John Wiley & Sons, New York; Chapman & Hall Ltd. London)
105)	A.C.G. Mitchell, M.W. Zemansky	Resonance Radiation and Exited Atoms University Press, Cambridge 1961
106)	H.G. Kuhn	Atomic Spectra, Academic Press, New York 1962
107)	s. 105), p. 100	

108) Landolt-Börnstein — Zahlenwerte und Funktionen, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1. Band, 1. Teil, p. 261

109) s. 105), p. 99

110) s. 105), p. 118, Formel 57

111) H. Kopfermann, W. Tietze — Z. f. Physik 56 (1929) 604

112) K. Ladenburg, S. Levy — Z. f. Physik 65 (1930) 189

113) J.A. Eyre, T. Hikida, L.M. Dorfmann — J. Chem. Phys. 53 (1970) 1261

114) S.V. Filseth, F. Stuhl, K.H. Welge — J. Chem. Phys. 52 (1970) 239

115) T.G. Slanger, G. Black — J. Chem. Phys. 53 (1970) 3717, 3722

116) P.P. Bemand, M.A.A. Clyne, R.T. Watson — JCS Faraday II 70 (1974) 564

117) C.J. Chapman, R.P. Wayne — Int. J. Chem. Kin. 6 (1974) 617

118) T.G. Slanger, G. Black — J. Chem. Phys. 54 (1971) 1889

119) D.J. Giacchardi, R.P. Wayne — Proc. Roy. Soc. A 330 (1972) 131

120) P.P. Bemand, M.A.A. Clyne — JCS Faraday II 69 (1973) 1643

121) M.A.A. Clyne, H.W. Cruse, — JCS Faraday II 68 (1972) 1281, 1377

122) P.P. Bemand, M.A.A. Clyne, R.T. Watson — JCS Faraday II 69 (1973) 1356

123) P.P. Bemand, M.A.A. Clyne — JCS Faraday II 68 (1972) 1758

124) P.P. Bemand, M.A.A. Clyne — Chem. Phys. Lett. 21 (1973) 555

125) M.A.A. Clyne, L.W. Townsend — JCS Faraday II 70 (1974) 1863

126) J.G. Anderson, F. Kaufmann — Chem. Phys. Lett. 16 (1972) 375

127) J.G. Anderson, F. Kaufmann — Chem. Phys. Lett. 19 (1973) 483

128) M.S. Zahniser, F. Kaufmann, J.G. Anderson — Chem. Phys. Lett. 27 (1974) 507

129) G.W. Harris, R.P. Wayne — JCS Faraday I 71 (1975) 610

130) K. Erler, D. Field, R. Zellner — wird veröffentlicht

131) J.G. Anderson, J.J. Margitan, F. Kaufmann — J. Chem. Phys. 60 (1974) 3310

132) C.C. Wang, L.J. Davis jr. — Phys. Rev. Lett. 32 (1974) 349

133) T.G. Slanger, G. Black — J. Chem. Phys. 51 (1969) 4534

134) K.H. Becker, W. Groth, W. Jud — Z. Naturforsch. 24 a (1969) 1953

135) C.J. Chapman, A.J. Masson, R.P. Wayne — Mol. Phys. 23 (1972) 979

136) S.E. Johnson, A. Fontijn — Chem. Phys. Lett. 23 (1973) 252

137) F.C.M. Coolen, L.C.J. Baghuis, H.L. Hagedoorn, J.A. van der Heide — J. Opt. Soc. Am. 64 (1974) 482

138) W.M. Fairbank jr., T.W. Hänsch, A.L. Schawlow — J. Opt. Soc. Am. 65 (1975) 199

139) D.D. Davis, W. Braun — Appl. Opt. 7 (1968) 2071

140) W. Braun, A.M. Bass, D.D. Davis — J. Opt. Soc. Am. 60 (1970) 166

141) D.D. Davis — Private Mitteilung

142) W.M. Preston — Phys. Rev. 57 (1940) 887

143) K. Watanabe, E.C.Y. Inn, M. Zelikoff — J. Chem. Phys. 21 (1953) 1026

144) D.T. Gaily — J. Opt. Soc. Am. 59 (1969) 536

145) J.D. Carrière, F.J. de Heer — J. Chem. Phys. 56 (1972) 2993

146) H.Gg. Wagner, R. Zellner — Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76 (1972) 440

147) M. Bodenstein, W. Dux — Zeitschr. f. Phys. Chemie. 85 (1913) 297

148) M. Padoa, C. Butironi — Accad. Lincei. 25 (1916) 215

149) E. Hertel — Zeitschr. f. Phys. Chem. 15 B (1931) 325

150) F. Porter, D.C. Bardwell, S.C. Lind — J. Am. Chem. Soc. 48 (1926) 2603

151) K.B. Krauskopf, G.K. Rollefson — J. Am. Chem. Soc. 56 (1934) 327

152) J.C. Morris, R.N. Pease — J. Chem. Phys. 3 (1935) 796

153) M.A.A. Clyne, D.H. Stedman — Trans. Faraday Soc. 62 (1966) 2164

154) A.A. Westenberg, N. DeHaas — J. Chem. Phys. 48 (1968) 4405

155) R.S. Davidow, R.A. Lee, D.A. Armstrong — J. Chem. Phys. 45 (1966) 3364

156) L. Schieler, S.W. Mayer — Chemical Propulsion Information Agency Publication 108 (1966) 131

157) J. Lin, J. Light — J. Chem. Phys. 45 (1966) 2545

158) K.G. Anlauf, D.S. Horne, R.G. Macdonald, J.C. Polanyi, K.B. Woodall — J. Chem. Phys. 57 (1972) 1561

159) D. Arnoldi, J. Wolfrum — Chem. Phys. Lett. 24 (1974) 234

160) N. Cohen, T.A. Jacobs, G. Emanuel, R.L. Wilkins — Int. J. Chem. Kin. 1 (1969) 551

161) J.K. Cashion, J.C. Polanyi — J. Chem. Phys. 35 (1961) 600

162) A. Mc.Kenzie, M.E.R. Mulcahy, J.R. Steven — JCS Faraday I 70 (1974) 549

163) M.A.A. Clyne, S. Down — JCS Faraday I 70 (1974) 253

164) A.A. Westenberg, N. DeHaas, J.M. Roscoe — J. Phys. Chem. 74 (1970) 3431

165) A.A. Westenberg, N. DeHaas — J. Chem. Phys. 58 (1973) 4066

166) T.G. Slanger, B.J. Wood, G. Black — Int. J. Chem. Kin. 5 (1973) 615

167) P.G. Ashmore, B.J. Tyler — Trans. Faraday Soc. 58 (1962) 1108

Lebenslauf

Am 28. Oktober 1946 wurde ich, Ulrich Welzbacher, als drittes Kind des Schauspielers Heinrich Welzbacher und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Stappenbeck, in Strang, Krs. Osnabrück, geboren.

Von 1953 bis 1957 besuchte ich die Volksschule, anschließend das Gymnasium Carolinum in Osnabrück. Dort legte ich im Februar 1966 im mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweig die Reifeprüfung ab.

Im Sommersemester 1966 nahm ich an der Georg-August-Universität Göttingen das Chemiestudium auf und bestand dort im April 1970 das Diplomchemiker-Vorexamen.

Anschließend begann ich am Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen meine Diplomarbeit zu dem Thema "Untersuchung der Reaktion von Sauerstoffatomen mit Äthylenoxid in der Gasphase" unter Anleitung der Professoren Dr. Dres. h. c. W. Jost und Dr. H. Gg. Wagner. Im Oktober 1971 schloß ich diese Arbeit mit der Diplomprüfung für Chemiker ab.

Danach beschäftigte ich mich mit der Anwendung der Resonanzfluoreszenz-Methode auf die Untersuchung chemischer Elementarreaktionen in der Gasphase. In diesem Zusammenhang ist die vorliegende Dissertation entstanden.